



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdS DOPADO CON Ni PARA SU USO COMO CAPA AMORTIGUADORA EN CELDAS SOLARES BASADAS EN $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA

ING. MIGUEL ANGEL CUAMATZI NAVA

DIRECTOR DE TESIS

DRA. MOU PAL

No. CVU: 1308514

OCTUBRE 2025

Agradecimientos

A Dios por permitirme escuchar su palabra y comprender sus enseñanzas.

A mis padres por inculcarme buenos valores y guiarme por un camino de agradecimiento y humildad, así como mi familia por el apoyo y aliento recibido.

Un profundo agradecimiento a la Dra. Mou Pal quien fue mi asesora de Tesis por permitirme el desarrollar este proyecto, así como su hospitalidad, comprensión y conocimientos brindados.

A cada uno de mis profesores por su catedra y disposición de transmitir el conocimiento quienes son una clave fundamental para la formación de futuros profesionistas.

A los laboratorios de Difracción de Rayos X, Laboratorio Central del CUI, Laboratorio de Análisis de Superficies, Laboratorio de Microscopía de Fuerza Atómica del Instituto de Física de la BUAP, así como al personal técnico-académico que brindó apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. David Mora Herrera por compartirme el conocimiento necesario para desarrollar celdas solares en el laboratorio, al igual que a mis compañeros de generación por compartir momentos agradables.

Al Instituto de Física Ing. Luis Rivera Terrazas quien fue mi hogar por más de dos años, un sitio que despierta sueños y cultiva un hambre por el saber, así como a quienes trabajan para el desarrollo e investigación de este lugar.

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del Eje IV. Modelo de Investigación abierta y compartida. Objetivo 13. Formar recursos humanos que impacten positivamente el contexto social y científico como consecuencia de su accionar en una comunidad para lograr una educación desarrolladora de la transformación. Indicador establecido en el Plan de Desarrollo Institucional 2021-2025.

De igual forma se agradece el proyecto VIEP-BUAP 2025 (ID Proyecto: 00336-PV/2025; No. 100468355) por otorgar el recurso financiero recibido para desarrollar este trabajo de tesis.

A SECIHTI por otorgarme la beca de maestría (CVU 1308514)

Resumen

En este trabajo se sintetizaron películas delgadas de CdS dopadas con diferentes concentraciones de níquel (0, 2, 4, 6 y 8 % en peso) mediante el método de depósito por baño químico, con el propósito de ser utilizadas como capa amortiguadora en heterouniones CdS/Cu₂ZnSnS₄ (CZTS). El análisis estructural mediante difracción de rayos X (DRX) confirmó la formación de la fase hexagonal del CdS tanto en las películas puras como en las que contenían Ni. Se observó un desplazamiento de los picos de difracción hacia mayores ángulos de Bragg con el incremento del dopante, indicando la sustitución parcial de iones Cd²⁺ por Ni²⁺ en la red cristalina, sin evidencias de fases secundarias. Las propiedades ópticas se evaluaron a partir de espectros de transmitancia y reflectancia en el rango de 300 a 800 nm. Los resultados mostraron un desplazamiento del borde de absorción óptica hacia menores longitud de onda y un incremento en el ancho de banda prohibida (E_g) de 2.58 eV para la película sin dopar a 2.88 eV para la muestra con 8 % de Ni. Asimismo, la energía Urbach aumentó de 109.5 meV a 124.7 meV, lo que indica un incremento en los estados localizados dentro de la banda prohibida conforme aumentó la concentración del dopante. Las propiedades eléctricas se analizaron mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica en modo Kelvin (KPFM), observándose un aumento tanto en la conductividad eléctrica como en la función de trabajo a medida que se incrementó el contenido de Ni en las películas, lo cual sugiere una mejora en el transporte de carga. Finalmente, se fabricaron celdas solares de la configuración superestrato: FTO/TiO₂/CdS:Ni/CZTS/grafito donde el semiconductor CZTS tipo p actuó como capa absorbente, y CdS:Ni tipo *n* como capa amortiguadora, TiO₂ como capa bloqueadora de huecos, óxido de estaño dopado con flúor (FTO) como contacto frontal y grafito como contacto posterior. Los parámetros fotovoltaicos obtenidos bajo condiciones estándar de iluminación mostraron un incremento en la eficiencia de las celdas con el dopaje de Ni, alcanzando un valor máximo de 0.051 % para la celda con CdS dopado al 6 %. Los parámetros del diodo como resistencia en serie (R_s), factor de idealidad (η), altura de la barrera (Φ) y corriente de saturación (J_s) fueron determinados a partir de las curvas corriente-voltaje (I-V) en oscuridad mediante el método de Rhoderick y Cheung. Los resultados indican que la mejora en la eficiencia se relaciona con una disminución del factor de idealidad y de la corriente de saturación, reflejando una menor tasa de recombinación de portadores. En conjunto, el dopaje con Ni favoreció las propiedades

estructurales, ópticas y eléctricas del CdS, contribuyendo a mejorar el acoplamiento de la heterounión con CZTS y demostrando su potencial como capa amortiguadora en dispositivos fotovoltaicos de bajo costo.

Abstract

In this work, CdS thin films doped with different nickel concentrations (0, 2, 4, 6, and 8 wt%) were synthesized by the chemical bath deposition (CBD) method, with the purpose of being used as buffer layers in CdS/Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) heterojunctions. The structural analysis by X-ray diffraction (XRD) confirmed the formation of the hexagonal phase of CdS in both undoped and Ni-doped films. A shift of the diffraction peaks toward higher Bragg angles was observed as the Ni content increased, indicating the partial substitution of Cd²⁺ ions by Ni²⁺ within the crystal lattice, with no evidence of secondary phases. The optical properties were evaluated from transmittance and reflectance spectra in the 300–800 nm wavelength range. The results showed a blue shift in the optical absorption edge and an increase in the optical band gap (E_g) from 2.58 eV for the undoped film to 2.88 eV for the sample with 8% Ni. Likewise, the Urbach energy increased from 109.5 meV to 124.7 meV, suggesting a higher density of localized states within the band gap as the dopant concentration increased. The electrical properties were analyzed using Kelvin probe force microscopy (KPFM), revealing an increase in both electrical conductivity and work function with increasing Ni content, indicating an improvement in charge transport. Finally, solar cells with the superstrate configuration FTO/TiO₂/CdS:Ni/CZTS/graphite were fabricated, where the p-type CZTS semiconductor acted as the absorber layer, the n-type CdS:Ni as the buffer layer, TiO₂ as the hole-blocking layer, fluorine-doped tin oxide (FTO) as the front contact, and graphite as the back contact. The photovoltaic parameters obtained under standard illumination conditions showed an improvement in cell efficiency with Ni doping, reaching a maximum value of 0.051% for the cell containing CdS doped with 6% Ni. The diode parameters including series resistance (R_s), ideality factor (η), barrier height (Φ), and saturation current density (J_s) were determined from dark current–voltage (I-V) curves using the Rhoderick and Cheung method. The results indicate that the efficiency enhancement is associated with a decrease in both the ideality factor and the saturation current density, reflecting a lower carrier recombination rate. Overall, Ni doping improved the structural, optical, and electrical properties of CdS, enhancing its interface compatibility with CZTS and demonstrating its potential as a buffer layer in low-cost photovoltaic devices.

Participación en eventos

“Effect of Ni dopping in CdS buffer layer on photovoltaic parameter of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells”, M. A. Cuamatzi, D. Mora Herrera. & M. Pal XXIII International Materials Research Congress Cancun, Mexico (2025) en la modalidad de presentación oral.

Índice General

Introducción	1
Hipótesis	5
Objetivo general	5
Objetivos particulares	5
Capítulo 1 Marco teórico y antecedentes	6
1.1 Materiales semiconductores y heterounión p-n	6
1.2 Fundamentos fotovoltaicos	8
1.2.1. Efecto fotovoltaico	8
1.2.2 Parámetros fotovoltaicos de una celda solar bajo iluminación y oscuridad	10
1.2.2.1 Curvas I-V de una celda solar en oscuridad	10
1.2.2.2 Curvas I-V de una celda solar bajo iluminación	12
1.3 Celdas solares de película delgada	17
1.4 Antecedentes de las películas delgadas de CdS	18
1.4.1 Películas de Sulfuro de Cadmio	18
1.4.2 Dopaje de películas de CdS	20
1.4.3 Métodos químicos para la fabricación de películas de CdS	22
1.5 Propiedades de las películas delgadas $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)	22
1.5.1 Celdas solares basadas en películas de CZTS - CdS	23
1.5.2 Método de depósito para películas de CZTS	24
1.5.2.1 Método químico para la fabricación de películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	24
Capítulo 2 Síntesis y Caracterización de Materiales	25
2.1 Limpieza de Sustratos de vidrio	25
2.2 Síntesis de películas delgadas de CdS sin y con dopaje de Ni	26
2.3 Síntesis de películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	28
2.3.1 Preparación de la solución precursora	28
2.3.2 Depósito de películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ mediante recubrimiento por giro	29
2.4 Fabricación de la heteroestructura vidrio/FTO/ TiO_2 /CdS:Ni/CZTS/grafito	30
2.5 Técnicas de caracterización y condiciones	33
2.5.1 Espectroscopía UV-Vis	33
2.5.2 Difracción de Rayos X	33

2.5.3 Espectroscopía Raman.....	34
2.5.4 Microscopía Electrónica de barrido SEM	34
2.5.5 Microscopía de Fuerza Atómica	34
2.5.6 Perfilometría	34
2.5.7 Curvas de corriente contra voltaje	35
Capítulo 3 Resultados, discusión y conclusiones	36
3.1 Caracterización de películas delgadas de CdS:Ni	36
3.1.1. DRX.....	36
3.1.2 Espectroscopia UV-Vis.....	40
3.1.3 Análisis de morfología: SEM	45
3.1.4 Técnica avanzada de microscopía de fuerza atómica: Sonda Kelvin.....	46
3.2. Caracterización de películas de Cu ₂ ZnSnS ₄	49
3.2.1 DRX.....	49
3.2.2 Espectroscopia Raman.....	50
3.2.2 Espectroscopia UV-Vis.....	51
3.2.3 SEM.....	52
3.3 Caracterización de las celdas de Vidrio/FTO/TiO ₂ /CdS:Ni/ Cu ₂ ZnSnS ₄ /Grafito	53
3.3.1 Caracterización J-V en condiciones de oscuridad	53
3.3.2 Curvas de J-V bajo iluminación	59
Conclusiones.....	62
Anexos	64
A1. Películas de TiO ₂	64
A2. Contactos de grafito.....	65
Referencias	66

Introducción

A lo largo de la historia, la producción energética se ha basado principalmente en la quema de combustibles fósiles [1]. Esto ha generado múltiples problemas: la emisión de gases de efecto invernadero, el desbalance climático, afectaciones a la salud humana y la alteración de la biodiversidad silvestre [2-4]. Además, el carácter no renovable de estas fuentes hace que sus reservas se encuentren en proceso de agotamiento, lo cual representa un riesgo adicional para la seguridad energética global. La falta de sostenibilidad, junto con los impactos negativos en el medio ambiente, ha impulsado la búsqueda de alternativas energéticas más limpias y renovables.

La demanda energética mundial en el sector eléctrico alcanzó en 2024 hasta los 1100 TWh (+4.3%) y se prevé que continúe aumentando conforme crece la población y se expande el desarrollo tecnológico [5]. Frente a este escenario, la energía solar se presenta como una de las alternativas más prometedoras. Se estima que la radiación que llega a la Tierra es de 1366 W/m² aproximadamente y que el Sol tendrá un tiempo de vida de alrededor de 5 mil millones de años [6]. Esto convierte a las celdas solares y a los dispositivos de captación térmica en opciones viables y sostenibles para aprovechar esta fuente inagotable de energía.

De las alternativas disponibles, la energía solar mediante celdas fotovoltaicas constituye un área de gran interés científico y tecnológico, además de ser una vía indispensable para reducir el uso de combustibles fósiles, así como ser una buena opción para zonas remotas que no cuentan con el servicio de la red eléctrica. Sin embargo, la transición energética sigue siendo un reto de gran magnitud para la sociedad actual [7].

En este contexto, la industria fotovoltaica ha crecido de manera significativa. China, por ejemplo, se ha consolidado como líder mundial tanto en producción como en infraestructura instalada gracias a políticas gubernamentales estratégicas [8]. India al recibir cerca de 5,000 billones de kWh de insolación al año, que es mayor que el consumo anual, se encuentra en la fase de crecimiento de su industria fotovoltaica [9]. El mercado fotovoltaico en Japón fue el tercero más grande en 2016 y se ha proyectado que la energía solar cubra el 7% de los requerimientos de electricidad de este país para 2030 [10]. Estos ejemplos muestran que la energía solar es una pieza clave en la transformación del sector energético global.

En el campo de la tecnología fotovoltaica, las celdas solares se dividen en tres generaciones. La primera generación se basa en silicio monocristalino y policristalino, alcanzando eficiencias de hasta 27.8% en laboratorio y 21.2% en módulo, pero con costos de fabricación relativamente altos [11]. Cabe mencionar que el silicio es un semiconductor de banda prohibida indirecta, esto quiere decir que la banda de conducción y la banda de valencia no se alinean perfectamente en el mismo vector k requiriendo de un fonón para ajustar el momento y que la absorción sea exitosa, por esta razón es necesario emplear una capa más gruesa ($>100 \mu\text{m}$) permitiendo capturar una mayor cantidad de luz. Esto implica un mayor consumo de material y un proceso de fabricación mucho más sofisticado para minimizar la cantidad de defectos cristalinos [12]. Para enfrentar estas limitaciones, surgió la segunda generación de celdas solares o bien, de película delgada utilizando materiales atractivos como el CdTe, CdS, α -Si, CIGS, caracterizadas por utilizar materiales con brecha de banda directa y requerir capas mucho más delgadas ($\leq 5 \mu\text{m}$), lo que reduce costos y simplifica los procesos de fabricación [13, 14]. A diferencia de la tecnología de obleas de Si, las celdas solares de capa delgada proporcionan potenciales para la economizar el proceso de fabricación debido al ahorro de materiales, técnicas de baja temperatura, y alto nivel de automatización en la producción en serie [15]. La tercera generación, por su parte, busca aumentar la eficiencia, aunque presenta retos asociados con la estabilidad de sus componentes, como ocurre en celdas sensibilizadas por colorante, celdas de perovskitas, puntos cuánticos entre otras [16]. En la **Figura 1-1** se observa un panorama general la evolución de las celdas solares y eficiencias alcanzadas durante los últimos 50 años, así como su clasificación respecto la tecnología que se utiliza. En este esquema el color verde representa la tecnología de película delgada.

Actualmente, el mercado fotovoltaico está dominado por el silicio monocristalino (55% en 2023) [18]. No obstante, las celdas de película delgada ofrecen ventajas relevantes, como el menor consumo de material semiconductor, la posibilidad de fabricar dispositivos rígidos o flexibles al depositarse sobre sustratos como plásticos o metal, y la adaptabilidad a diferentes superficies [19]. Particularmente, las celdas basadas en telurio de cadmio (CdTe) y en seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS), que han alcanzado eficiencias máximas comparables con las del silicio (22.3% y 23.6%, respectivamente) [20, 21]. En ambos casos, la heterounión se forma con un semiconductor tipo *n* de sulfuro de cadmio (CdS), ya sea en la configuración CdS/CdTe o CdS/CIGS, lo que resulta clave para alcanzar estos valores.

El sulfuro de cadmio (CdS) es un semiconductor tipo *n* ampliamente utilizado como capa ventana en dispositivos fotovoltaicos. Tiene una banda prohibida de 2.42 eV y, por ende, resulta transparente en gran parte del espectro solar. Esto permite que mayor radiación atraviese el CdS y llegue al material absorbente de menor brecha energética, impulsando el efecto fotovoltaico [22]. El CdS puede existir en dos estructuras cristalinas: hexagonal tipo wurtzita (WZ, grupo espacial P63mc) o cubica tipo blenda de zinc (ZB, grupo espacial F-43m). Su estabilidad estructural, elevada transparencia junto con su alta movilidad electrónica, lo convierten en un material prometedor para aplicaciones solares [23]. Además, cuando es dopado, su conductividad y transporte de portadores de carga pueden mejorar de manera significativa.

En particular, el dopaje con níquel (Ni) resulta atractivo debido a la similitud de radios iónicos entre Ni²⁺ (0.69 Å) y Cd²⁺ (0.97 Å) al igual que una alta electronegatividad de Pauli (1.91) lo que permite su incorporación en la red cristalina. Dependiendo de la concentración, el Ni puede actuar como dopante donador, incrementando la conductividad tipo *n* y mejorando el desempeño optoelectrónico del material.

Para probar la efectividad de dopaje del CdS con níquel como capa ventana en términos de desempeño fotovoltaico, se eligió para este trabajo el semiconductor cuaternario Cu₂ZnSnS₄ (CZTS), el cual tiene conductividad eléctrica tipo *p*, sus elementos constituyentes no son tóxicos, son abundantes en la tierra y además tiene una banda prohibida entre 1.4eV y 1.5 eV, y un alto coeficiente de absorción (>10⁴ cm⁻¹), lo cual coincide para absorber la mayor cantidad de luz solar en rango visible del espectro electromagnético [24].

Hipótesis

El dopaje de las películas delgadas de CdS con Ni mejorará las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas contribuyendo positivamente al desempeño de celdas fotovoltaicas en configuración superestrato: Vidrio/FTO/TiO₂/CdS/Cu₂ZnSnS₄/Grafito.

Objetivo general

Estudiar el efecto de la incorporación de níquel (Ni) sobre las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y optoelectrónicas de las películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS) para poder ser utilizadas como capa amortiguadora en celdas solares de tecnología de película delgada

Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar películas delgadas de CdS mediante el método de depósito por baño químico para optimizar las condiciones de crecimiento y propiedades reproducibles.
- Incorporar el níquel (Ni) en las películas delgadas del sulfuro de cadmio (CdS) a distintas concentraciones de dopaje para analizar el impacto sobre sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas, utilizando técnicas de caracterización adecuadas (como DRX, SEM, UV-Vis, entre otras)
- Depositar películas de Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) mediante el método de recubrimiento por giro a partir de una solución precursora, siguiendo protocolos optimizados previamente en el laboratorio y realizar sus caracterizaciones correspondientes.
- Fabricar celdas solares de película delgada en configuración superestrato con estructura vidrio/FTO/CdS:Ni/CZTS/grafito, utilizando las películas dopadas como capa amortiguadora.
- Evaluar los parámetros fotovoltaicos de las celdas fabricadas mediante curvas corriente-voltaje (I-V) bajo condiciones estándar de iluminación (irradiancia de 1000W/m²), determinando la eficiencia de conversión de energía en función de la concentración de dopaje con níquel.

Capítulo 1

Marco teórico y antecedentes

En este capítulo se presentará un panorama general de los conceptos más relevantes relacionados con la segunda generación de celdas solares, incluyendo su funcionamiento y estructura. Asimismo, se revisarán los antecedentes del sulfuro de cadmio, destacando sus propiedades y aplicaciones en forma de películas delgadas, así como las razones por las que este material continúa utilizándose en la actualidad.

1.1 Materiales semiconductores y heterounión p-n

Los semiconductores se caracterizan por poseer una brecha energética o banda prohibida (E_g), generalmente va de aproximadamente 0.5 a 4 electronvoltios (eV) en bulto, así como una resistividad eléctrica que se sitúa entre la de los aislantes y la de los metales en el rango de $10^{-2} - 10^9 \Omega\text{-cm}$ [25]. Esta brecha, junto con su conductividad eléctrica intermedia les confiere propiedades únicas. Los materiales con brecha de energía de 0V son metales o semimetales (la banda de valencia y conducción presentan un solapamiento energético), mientras que los materiales con brecha energética mayor a 4 eV son aislantes como por ejemplo SiO_2 ($E_g > 5\text{eV}$). Además, tanto las propiedades eléctricas como ópticas de los semiconductores pueden modificarse mediante el dopaje, es decir, la incorporación controlada de impurezas.

Una unión p-n se produce cuando se unen un semiconductor tipo p con otro tipo n. Si ambos corresponden al mismo material, como en el caso de Si-p/Si-n, se denomina homounión; en cambio, cuando esta ocurre entre semiconductores de distinta naturaleza, se conoce como heterounión. En esa zona de contacto se forma una interfaz debido a la difusión de electrones y huecos, es decir los electrones del lado n tienden a difundirse hacia el lado p formando una región de carga espacial negativa, mientras que los huecos se difunden en sentido contrario, produciendo una región de carga espacial positiva [26]. Como resultado, se establece un campo eléctrico interno que da origen a la zona de agotamiento (**Figura 1-1**).

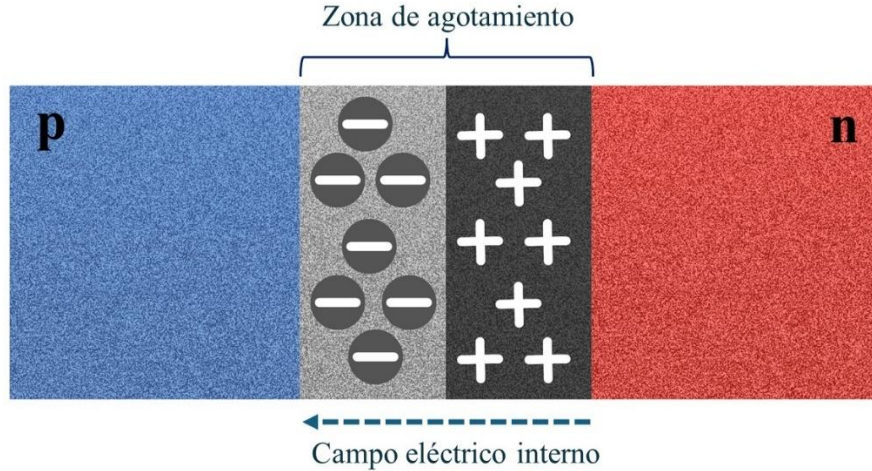


Figura 1-1 Esquema de la zona de agotamiento de la unión p-n.

Cuando el voltaje de polarización es nulo, la unión se encuentra en equilibrio térmico y el nivel de energía de Fermi E_F es constante en todo el sistema. En esta condición las bandas de valencia E_v y de conducción E_c deben curvarse, ya que la posición relativa del nivel de Fermi respecto a dichas bandas es diferente para los semiconductores tipo p y n. Los electrones en la banda de conducción de la región n encuentran una barrera de potencial al intentar entrar a la de la región p, llamada potencial incorporado (built-in potential en inglés) tal como se demuestra en **Figura. 1-2** [26]. El valor de este potencial, V_{bi} , puede determinarse mediante la siguiente ecuación:

$$V_{bi} = \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right) \quad \dots (1.1)$$

Donde, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta en Kelvin, e es la carga del electrón, N_A y N_D son las concentraciones netas en los semiconductores tipo p y n respectivamente, n_i representa la concentración intrínseca de portadores. El nivel de Fermi intrínseco E_{Fi} mantiene una separación constante al borde de banda de conducción a lo largo de la unión. Los parámetros ϕ_{Fp} y ϕ_{Fn} describen el desplazamiento entre el nivel de Fermi y el nivel de Fermi intrínseco en las regiones p y n, de igual manera, la barrera de potencial incorporada puede expresarse como la diferencia entre estos, tal como se muestra a continuación.

$$V_{bi} = |\phi_{Fp}| + |\phi_{Fn}| \quad \dots(1.2)$$

La barrera de potencial incorporada mantiene el equilibrio de la unión ya que, en la región n evita que los electrones mayoritarios y los huecos minoritarios se sigan difundiendo, de igual manera en la región p impide que los huecos mayoritarios y electrones minoritarios continúen moviéndose.

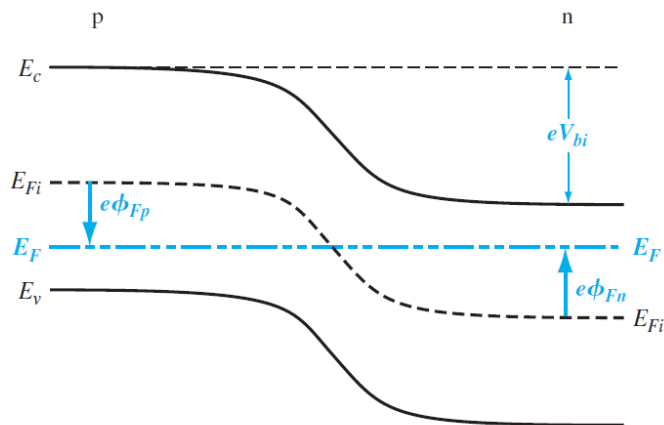


Figura 1-2 Alineamiento de bandas de la unión p-n y visualización de V_{bi} [26].

1.2 Fundamentos fotovoltaicos

1.2.1. Efecto fotovoltaico

Cuando un semiconductor es iluminado con luz de mayor energía que la banda prohibida, esta es absorbida y se generan pares electrón–hueco. Si dicho fotón es absorbido dentro de la región de agotamiento, el campo eléctrico interno separa directamente los pares: el electrón se mueve hacia el lado n y el hueco hacia el lado p.

Si durante la absorción de luz los pares electrón–hueco se crean fuera de la región de agotamiento, ya sea en el lado p o en el lado n (es decir, fuera del campo eléctrico), estos pueden llegar a la región de carga espacial por difusión debida a los movimientos térmicos. Los portadores minoritarios (electrones en el lado p y huecos en el n) son atrapados por el campo eléctrico de la región de carga espacial y transferidos al lado opuesto, donde son colectados por los contactos eléctricos y conducidos a través de un circuito externo, generando una corriente eléctrica [27].

Los electrones minoritarios del lado p se desplazan hacia el lado n, dejando atrás una carga positiva (hueco), mientras que los huecos minoritarios del lado n se desplazan hacia el lado

p, dejando atrás una carga negativa (electrón). De esta manera, se produce un incremento neto de cargas positivas en el lado p y de cargas negativas en el lado n [27]. Esta acumulación de cargas positivas y negativas provoca la aparición de una diferencia de potencial a través de la unión p–n debido a la iluminación, generando un fotovoltaje. Este proceso se denomina efecto fotovoltaico y es fundamental para comprender el funcionamiento de las celdas solares (Figura 1-3). La barrera de potencial de la región de agotamiento, en cambio, refleja a los portadores mayoritarios. No todos los portadores minoritarios generados fuera de la zona de agotamiento lograrán cruzar la unión; estos recorrerán una distancia promedio L_n o L_p antes de recombinarse. Dichas distancias se conocen como longitud de difusión de electrones y huecos, respectivamente. Los portadores minoritarios generados más lejos de la zona de agotamiento se recombinarán antes de alcanzar el borde de la región de carga espacial y no contribuirán al fotovoltaje [27].

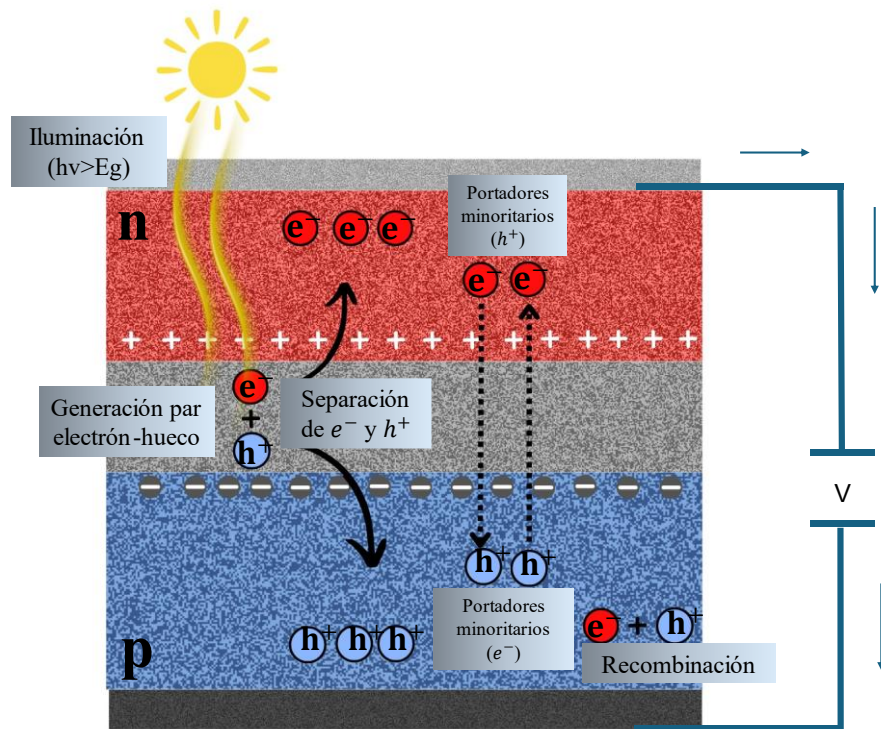


Figura 1-3 Muestra visual del efecto fotovoltaico

Los portadores fotogenerados que atraviesan la unión o región de barrera y se acumulan produciendo un campo eléctrico que se opone al de equilibrio térmico. De igual manera, se genera una corriente de unión directa que se contrapone a la fotocorriente de tal modo que el campo eléctrico resultante pueda estabilizarse.

Cuando la fotocorriente se iguala con la corriente directa de la unión, se establece una diferencia de potencial estable entre los extremos de la unión p-n, conocida como fotovoltaje. La fuerza foto-electromotriz que se genera por la iluminación es equivalente a un voltaje de polarización directa (V), el cual reduce la barrera de potencial y permite el flujo de corriente directa (I) a través de la unión.

Para el caso del circuito abierto, la fotocorriente y la corriente directa se equilibran, produciendo una diferencia del potencial estable (V_{oc}) entre ambas regiones de la unión, conocido como voltaje de circuito abierto de la celda solar. Por último, al conectar la celda a un circuito externo y en condiciones de iluminación continua, se establece un flujo estable de corriente y la unión p-n actúa como fuente de energía eléctrica.

1.2.2 Parámetros fotovoltaicos de una celda solar bajo iluminación y oscuridad

Una de las pruebas fundamentales realizadas a las celdas solares es la medición de las curvas corriente-voltaje (I-V) con el propósito de determinar los parámetros eléctricos que describen su eficiencia y características de funcionamiento.

1.2.2.1 Curvas I-V de una celda solar en oscuridad

El estudio de las celdas solares en oscuridad es de suma importancia para estimar parámetros eléctricos como, la corriente de saturación (I_0), factor de idealidad (n), la altura de la barrera (ϕ_b) y la resistencia en serie R_s . Estos parámetros describen el comportamiento de un diodo permitiendo identificar trampas dentro de la celda y evidencian defectos que afectan directamente su desempeño.

El comportamiento de una unión p-n es similar a la de un diodo. En polarización inversa, la corriente es negativa. La corriente de generación (generation current) es independiente del voltaje aplicado y se aproxima a un valor constante igual a $-I_{gen} = -I_0$ (**Figura 1-4**). La corriente $-I_0$, denominada corriente de saturación inversa, está asociada a los procesos de

generación en la región de agotamiento y por los procesos de difusión en equilibrio, se puede calcular mediante:

$$I_0 = eA \left(\frac{D_n}{L_n} n_{p0} + \frac{D_p}{L_p} n_{n0} \right) \quad \dots (1.3)$$

Donde:

e = Carga del portador

A = área de sección transversal

D_n y D_p = Coeficientes de difusión de electrones y huecos, respectivamente

L_n y L_p = Longitud de difusión de electrones y huecos

n_{p0} y n_{n0} = Portadores minoritarios (electrones del lado p y huecos en el lado n, respectivamente)

En polarización directa, la corriente de difusión incrementa exponencialmente con el voltaje aplicado y puede expresarse como:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) \quad \dots (1.4)$$

en donde I = Corriente total que circula a través del diodo o unión p-n; e = carga del electrón
 V es el voltaje aplicado; k_B es Constante de Boltzman y T es temperatura en Kelvin.

Además, la corriente total se describe como:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{eV}{k_B T} - 1\right) \quad \dots (1.5)$$

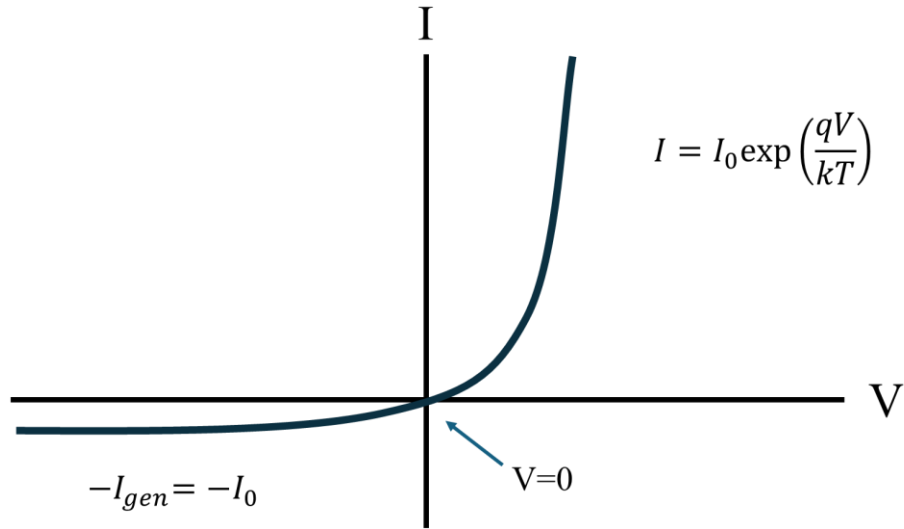


Figura 1-4 Curva I-V ideal de un diodo de unión p-n en oscuridad.

En la práctica el comportamiento es diferente que el ideal y para diodos reales la ecuación se transforma en:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{eV}{nk_bT} - 1\right) \quad \dots (1.6)$$

Donde n es el factor de idealidad del diodo, un valor de 1 corresponde a un diodo ideal. Los principales factores que contribuyen a la desviación de la idealidad del diodo (cuando $n = 1$) son la generación térmica, la recombinación y pérdidas resistivas.

1.2.2.2 Curvas I-V de una celda solar bajo iluminación

Las celdas solares se caracterizan por cuatro parámetros principales: el voltaje de circuito abierto V_{oc} , la corriente de corto circuito (I_{sc}), el factor de forma (FF) y la eficiencia (η). Al iluminar la celda solar se genera una fotocorriente considerable debido a los electrones y huecos minoritarios generados por la luz. En general, el efecto de la iluminación sobre la celda es desplazar la curva I-V del diodo hacia abajo (en el eje de corriente), ver **Figura 1-5**.

La corriente generada a través de la unión p-n está dada por:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{eV}{k_bT} - 1\right) - I_L \quad \dots (1.7)$$

I_L indica la corriente fotogenerada; el resto ya se mencionó anteriormente.

En la unión p-n, el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) se alcanza cuando la corriente fotogenerada compensa exactamente a la corriente directa del diodo. En este punto, la corriente neta es cero. En la curva I-V, el valor de V_{oc} se obtiene como la intersección en el eje de voltaje, es decir, el punto en el que la corriente se anula.

El voltaje de circuito abierto V_{oc} es la tensión máxima generada a través de los contactos cuando el circuito externo está abierto ($I=0$) y se puede expresar de la siguiente manera:

$$V_{oc} = \frac{k_b T}{e} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \approx \frac{k_b T}{e} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} \right) \quad \dots (1.8)$$

Cuando $I_L \gg I_0$

Cabe mencionar que el potencial de contacto V_{bj} en una celda solar se describe como un límite superior del V_{oc} cuando se ilumina la celda [28].

La corriente de corto circuito (I_{sc}) es la máxima corriente que fluye en una celda solar cuando sus terminales están en corto circuito, es decir, cuando el voltaje es cero. Al dividir I_{sc} sobre el área se obtiene la densidad de corriente J_{sc} .

El factor de forma (FF) se refiere a uno de los indicadores más importantes para medir las características de salida de las celdas solares. Para una curva característica, bajo una tensión de circuito abierto y una corriente de corto circuito determinadas, cuanto más cercano este el FF a 1, más cuadrada será la curva y, por lo tanto, mayor será la potencia de salida. El factor de forma es la relación entre el punto de máxima potencia ($P_{max} = V_m \times I_m$) entre el producto del voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y la corriente de corto circuito (I_{sc}) como se muestra a continuación:

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad \dots (1.9)$$

La eficiencia de conversión de energía determina críticamente la calidad de las celdas solares que tiene relación con las características estructurales del material y factores ambientales como la temperatura. La eficiencia (η) se define como la relación entre la potencia de salida (P_{max}) y la potencia con la que se ilumina la celda que en condiciones estándar es $P_{in} = 100\text{mW/cm}^2$ con una masa de aire AM1.5G y se calcula a partir de:

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad \dots (1.10)$$

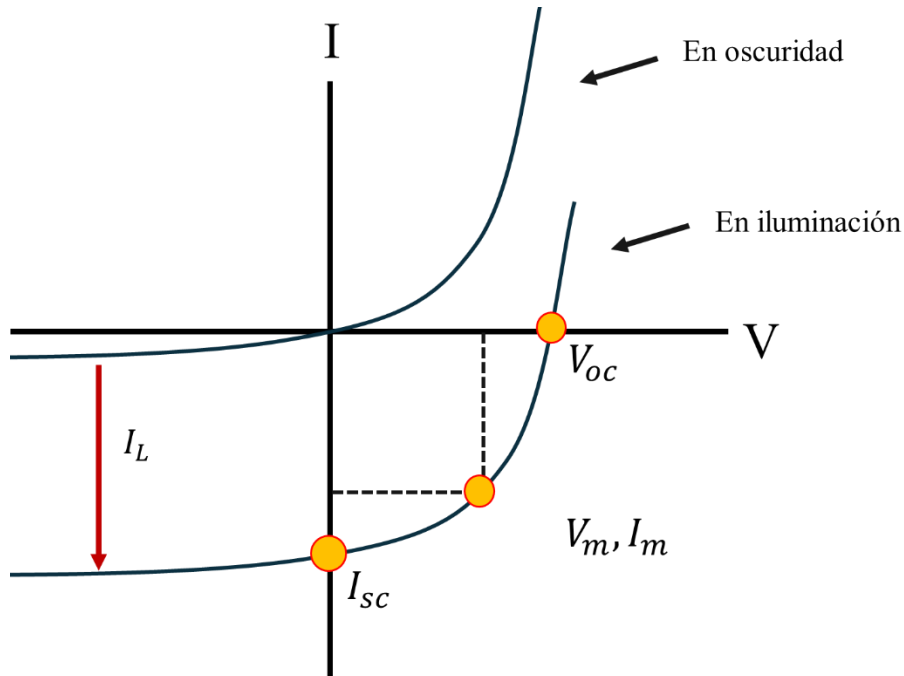


Figura 1-5 Desplazamiento de la curva I-V de la celda solar bajo iluminación.

La ecuación (1.7) no considera las pérdidas óhmicas debido a las resistencias en serie y en paralelo que denotan como R_s y R_{sh} respectivamente. R_s es la resistencia en la trayectoria de flujo de corriente y R_{sh} es la fuga de corriente.

La ecuación de una curva I-V para una celda solar simple se denota como:

$$I = I_L - I_{01} \left\{ \exp \left(\frac{e(V + IR_s)}{nk_b T} \right) - 1 \right\} - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad \dots (1.11)$$

En donde I_{01} es la corriente de saturación cuando la corriente de recombinación en la región de agotamiento es cuasi-neutral, I_L es la corriente forogenerada, n el factor de idealidad.

En celdas reales, las pérdidas son inevitables debido a los contactos en la superficie, la estructura de la celda y la resistencia del material, lo cual se manifiesta como resistencia en serie (R_s). Esta resistencia se origina principalmente en la resistividad de los componentes de la celda y en los contactos frontal y posterior. Asimismo, las pérdidas por fuga en los bordes de la celda, provocadas por contactos metálicos, microfisuras o daños mecánicos, generan

corrientes de cortocircuito parcial, que se describen mediante una resistencia paralela equivalente (R_{sh}).

En un circuito abierto, donde la corriente es nula, la V_{oc} no se ve afectada por la resistencia en serie (R_s). Sin embargo, cuando la corriente es distinta de cero, aparece una caída de tensión (IR_s) en las terminales de salida, lo que reduce el factor de forma (FF) y, en consecuencia, disminuye la potencia máxima y la eficiencia de conversión de energía. Además, una R_s elevada también contribuye a una reducción de la I_{sc} , ya que limita el flujo de corriente fotogenerada. Por el contrario, una menor R_s , junto con una baja corriente de saturación inversa, favorece un aumento en la eficiencia de la celda.

Las resistencias parásitas afectan directamente al factor de llenado (FF), en la **Figura 1-6** se observa cómo afecta la resistencia en serie ya que es la suma de todos los materiales involucrados en la trayectoria de la corriente tanto el material tipo p, el tipo n y la resistencia del contacto. De esta manera, cuanto mayor sea la resistencia en serie, habrá una caída de voltaje por lo que la curva I-V empezará a desviarse. Para valores muy altos de R_s la curva se aplanará con una I_{sc} muy reducida.

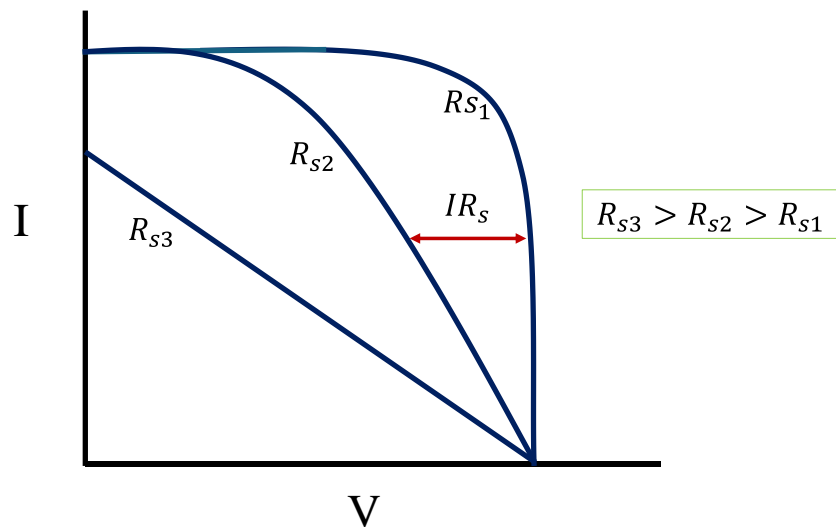


Figura 1-6 Efecto de la resistencia en serie sobre la curva I-V

La resistencia en paralelo R_{sh} representa la fuga de corriente a través de la unión p-n, lo que significa que existen defectos cristalinos o impurezas en la región de la unión. Valores muy reducidos de R_{sh} afectan principalmente al V_{oc} , pero no al I_{sc} , ya que, en una ruta de cortocircuito, proporciona resistencia más baja. Esto se debe a que, en condiciones de cortocircuito, la corriente encuentra una ruta de menor resistencia y fluye a través de ella, en lugar de seguir la ruta de fuga. Por esta razón, es deseable que el R_{sh} sea lo más alta posible (**Figura 1-7**). Una celda solar ideal se obtiene cuando la resistencia en serie es nula ($R_s=0$) y la resistencia en paralelo es infinita ($R_{sh} \rightarrow \infty$). Sin embargo, en la práctica estos valores se alejan del ideal.

Si bien el V_{oc} se determina principalmente por las propiedades intrínsecas del material (valor de banda prohibida, tasa de recombinación y calidad cristalina), las resistencias parásitas (R_s y R_{sh}) también influyen en su valor medido. Un R_s alto incrementa la recombinación interna al requerir un mayor voltaje interno para generar la misma corriente; esta alta tasa de recombinación reduce la corriente fotogenerada efectiva y, en consecuencia, disminuye ligeramente el V_{oc} , aunque su efecto es menor en comparación con su impacto sobre el FF . Por otro lado, una R_{sh} baja causa una caída más marcada en el V_{oc} , ya que incrementa la corriente de fuga y reduce el voltaje necesario para mantener la condición de equilibrio en circuito abierto. Como referencia, el V_{oc} de las celdas de silicio monocristalino suele encontrarse entre 600 y 740 mV, mientras que en las celdas de película delgada típicamente se sitúa entre 400 y 700 mV [29,30].

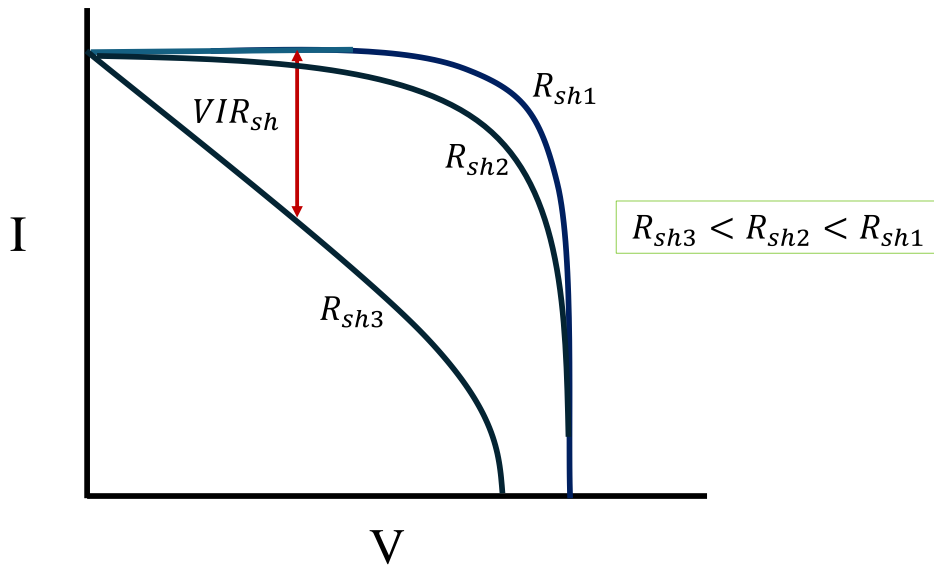


Figura 1-7 Efecto de la resistencia en derivación sobre la curva I-V

1.3 Celdas solares de película delgada

Las celdas solares de película delgada o segunda generación surgieron a partir de la necesidad del uso de menos material en la capa absorbente en comparación de las de silicio monocristalino ya que comúnmente se requieren obleas gruesas ($>100\mu\text{m}$) y de alta pureza, permitiendo reducir significativamente los costos de fabricación.

En este tipo de dispositivos, el material activo se deposita en capas muy delgadas (de unos pocos micrómetros) sobre un sustrato económico, que puede ser vidrio, metal o polímero flexible. Esto permite la producción de celdas ligeras, flexibles y semitransparentes, adecuadas para aplicaciones en dispositivos portátiles. Los principales materiales utilizados en las celdas de película delgada incluyen silicio amorfo (a-Si), telurio de cadmio (CdTe) y diseleniuro de cobre, indio y galio (CIGS). Cada uno presenta ventajas y limitaciones en términos de eficiencia, estabilidad y toxicidad [31].

Aunque las eficiencias de conversión suelen ser inferiores a las de las celdas de silicio cristalino, los bajos costos de producción, la posibilidad de fabricar grandes áreas activas y la compatibilidad con procesos de depósito a grandes escalas hacen de las celdas de película delgada una alternativa competitiva en el desarrollo de tecnologías fotovoltaicas sostenibles.

Por otro lado, su adaptabilidad en elementos de construcción multifuncionales permita que edificaciones generen su propia energía produciendo un ecosistema autosuficiente [32, 33].

El año pasado (2024) se reportó un récord de eficiencia cercano al 23.6% para celdas utilizando cobre-indio-galio y selenio (CIGS) siendo uno de los mejores valores alcanzados en pruebas de laboratorio imponiéndose como una tecnología altamente competitiva convirtiéndola en alternativa viable [33]. Una limitante de esta tecnología es el uso de metales escasos y relativamente costoso como el indio y galio. En cambio, materiales constituidos por como el cobre, zinc, estaño y azufre (CZTS) son estudiados como una alternativa emergente, destacando por su bajo costo y baja toxicidad. Por otro lado, el silicio amorfo (a-Si) se emplea en aplicaciones específicas, como celdas flexibles, aunque sus eficiencias son menores en comparación con las tecnologías basadas en CdTe y CIGS.

Uno de los retos más importantes que se presentan en la actualidad es trasladar la eficiencia alcanzada a nivel de laboratorio en módulos comerciales sin comprometer la relación costo-beneficio. Esto implica sustituir materiales críticos como indio y galio y promover el reciclaje como una estrategia para reducir el impacto ambiental de la tecnología fotovoltaica.

En la tecnología de celdas solares de película delgada, la capa ventana o amortiguadora tiene una influencia decisiva en el rendimiento del dispositivo. Esta capa es indispensable porque forma la unión p-n con la capa absorbente, reduce las pérdidas por recombinación y contribuye al adecuado alineamiento de bandas de la celda. Asimismo, determina la extensión de la región de agotamiento. Por lo tanto, para alcanzar mejores eficiencias se requieren capas intermedias con un intervalo de banda amplio, un espesor adecuado para evitar resistencias en serie, alta transmitancia y una movilidad de portadores optimizada. El CdS es un buen candidato para cumplir con estas características [35].

1.4 Antecedentes de las películas delgadas de CdS

1.4.1 Películas de Sulfuro de Cadmio

El sulfuro de cadmio es un semiconductor tipo n de banda directa cuyo valor es 2.42 eV. Los elementos que lo forman se encuentran en los grupos IIB y VIA. Es un calcogenuro binario que cristaliza en las fases cubica a hexagonal, en la naturaleza se ha hallado CdS en los minerales *Greenockita* y *Hawleyita* aunque son muy raros [36-37]. En la década de 1840,

poco después de su descubrimiento, debido a su intenso color amarillo y su excelente estabilidad atrajo la atención de algunos artistas como Vincent van Gogh utilizándolo en sus obras. Este material, conocido como amarillo de cadmio, llegó a emplearse ampliamente en pinturas y recubrimientos [38].

En las celdas solares de película delgada, la película de CdS se denomina capa ventana, debido a que este material tipo n permite la formación de heterouniones con semiconductores tipo p como CdTe, CIGS, CZTS, SnS, y Sb₂S₃. Algunas propiedades relevantes son: estructura cristalina wurzita (hexagonal) y cubica (zinc-blenda), coeficiente de absorción del orden de 10⁵ cm⁻¹ (para un espesor de 0.4 μm), movilidad de portadores en cm²/Vs: 340 (monocristal), 1-5 (policristal), y afinidad electrónica 4.3 – 4.5 eV [39, 40].

El sulfuro de cadmio (CdS) es un material ampliamente utilizado en dispositivos optoelectrónicos, sensores, láseres, diodos y fotocatalizadores, entre otros. En 1960, Reynolds reportó el efecto fotovoltaico en este material, lo que despertó un gran interés por su aplicación en celdas solares [41]. Gracias a su alto coeficiente de absorción y a su conductividad eléctrica ajustable mediante el dopaje con impurezas, especialmente metales de transición, el CdS se consolidó como un excelente candidato para ser utilizado como capa amortiguadora en celdas solares de película delgada. [42–43]. Se ha documentado que en 1961 se depositaron por primera vez películas delgadas de CdS mediante la técnica de depósito por baño químico (CBD). No obstante, ya en 1912 se había observado la formación de CdS en soluciones de tiosulfato, lo que generó un interés temprano en esta técnica para el depósito de nuevos materiales [44].

En los años 70 se comenzaron a crear las primeras celdas de película delgada basadas en arseniuro de galio por el equipo de Zhores Alferov teniendo como resultado el haber ganado el premio Nobel de la física en el 2000. Más tarde en 1972 Karl Böer fundó el Instituto de Conversión de Energía en la Universidad Delaware para desarrollar las primeras celdas utilizando CdS en una unión Cu₂S/CdS logrando hasta un 10% de eficiencia en 1980 [45]. Algunos de los problemas que presentaban este tipo de dispositivos fue la permeabilidad del cobre en la película de CdS generando cortocircuitos y afectando severamente el desempeño de la celda. En 1980, Jordan y Curtis publicaron el método de depósito por rocío pirolítico

para películas de CdS, sin embargo, esta técnica requiere un gran control de la temperatura [46].

Las investigaciones continuaron y alrededor de 1972, en una conferencia de especialistas en fotovoltaica se reportó la primera celda de película delgada CdTe/CdS policristalina que apenas alcanzaba un 5% de eficiencia. Además, se observó que el desempeño de la celda mejoraba al realizar un tratamiento térmico con la menor cantidad de oxígeno posible [47]. De esta manera la optimización de proceso de síntesis y control de propiedades resultaron fundamentales para la obtención de películas de mayor calidad.

Liu et al. depositaron capas delgadas de CdS mediante baño químico y encontraron que la estructura cristalina, morfología y propiedades ópticas dependen en gran medida de la temperatura de depósito. Otros autores han reportado que se obtienen películas uniformes y homogéneas al utilizar un rango de temperaturas entre 55 y 75 °C ya que permite una liberación gradual de iones [48, 49].

Mahmood et al. en 2018 estudiaron el efecto de las propiedades de películas delgadas de CdS e indican que la variación del espesor afecta fuertemente las propiedades físicas. Por un lado, las películas más gruesas no son adecuadas para ser utilizadas como capa ventana debido a que la banda energética óptica disminuye al igual que la transmisión. Por otro lado, las películas muy delgadas presentaban alta resistividad. Por estas razones, es necesario optimizar el grosor de las películas de CdS [50]. En 2006, Hiie et al. mencionan la importancia del tratamiento térmico posterior al depósito de las películas de CdS ya que reduce su resistividad de 50 a 0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ favoreciendo su uso como capa ventana en celdas solares [51].

1.4.2 Dopaje de películas de CdS

Como se mencionó previamente, las películas delgadas de CdS dopadas con ciertos elementos pueden presentar propiedades particularmente interesantes. Los metales de transición como el hierro (Fe), cobalto (Co), manganeso (Mn), y níquel (Ni) son dopantes especialmente eficaces, ya que introducen estados no localizados dentro de la banda

prohibida y aumentan la concentración de portadores de carga, lo que mejora la conductividad del material [52].

Dopantes como el cobre (Cu) reducen el valor de la banda prohibida, mientras que el aluminio (Al) y el sodio (Na) mejoran la calidad cristalina y aumentan la transmitancia [53, 54]. Por su parte, el dopaje con indio (In) mejora notablemente las propiedades ópticas del material [55]. Se ha informado que el dopaje con Mg mejora las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas de CdS, lo cual se atribuye a que el ion Mg^{2+} posee un radio iónico menor en comparación con el Cd^{2+} [56]. Según Murugesan *et al.*, el dopaje con magnesio (Mg) y cobalto (Co) permite obtener películas con posibles aplicaciones en optoelectrónica y espintrónica, aunque la técnica empleada resulta más sofisticada [57]. Además, el magnesio se destaca por ser uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre y presenta una toxicidad prácticamente nula.

Como se ha mostrado, las propiedades del sulfuro de cadmio pueden modificarse según el metal utilizado como dopante, lo que abre la puerta a la obtención de materiales con propiedades específicas. Un ejemplo de ello es que el dopaje con Ni provoca una reducción en la brecha de banda del CdS debido a la formación de colas de banda [58]. Estudios previos reportaron que la sustitución parcial de Cd^{2+} por Ni^{2+} suele aumentar la conductividad y la concentración de portadores (menor resistividad, mayor fotoconductividad) [59]. El dopaje del CdS con Ni también destaca en otras aplicaciones. Los experimentos realizados por Padavi *et al.* reportaron que la degradación fotocatalítica del azul de metileno mejoraba significativamente al dopar las películas de CdS con Ni, ya que la incorporación de este dopante en la matriz del CdS favorece una mayor absorción de luz y reduce la recombinación electrón-hueco. [60].

Qader *et al.* depositaron películas nanoestructuradas de CdS mediante la técnica de spray pirolisis y encontraron que el dopaje con Ni reduce la rugosidad, así como un aumento en la transmitancia [61]. Por otra parte, Patra *et al.* fabricaron un diodo Schottky tipo Ag/CdS:Ni/ITO y determinaron que tanto la altura de la barrera como el factor de idealidad son afectadas por el tratamiento térmico posterior mostrando una ligera reducción [62]. Estos avances han contribuido significativamente para comprender el efecto del dopaje en las películas de CdS. Sin embargo, se requieren investigaciones experimentales adicionales que

permitan determinar si el Ni mejora otras propiedades utilizando el método de depósito en baño químico y poder así evaluar su aplicabilidad en celdas solares.

1.4.3 Métodos químicos para la fabricación de películas de CdS

Se ha desarrollado una amplia variedad de métodos para obtener películas y de acuerdo con los parámetros de depósito se obtendrán materiales con propiedades y características específicas. Los métodos químicos para el depósito de películas delgadas implican reacciones químicas ya sea en fase líquida o gaseosa son de gran interés por su bajo costo y simplicidad en comparación de los métodos físicos, además, permite la escalabilidad para cubrir grandes áreas de material. Los métodos comúnmente utilizados incluyen el rociado pirolítico, baño químico por inmersión sucesiva (SILAR), sol gel, Depósito químico en fase gaseosa (CVD). No obstante, en este trabajo se hace énfasis en el método de depósito por baño químico, ya que fue lo que se empleó para obtener las películas de CdS dopadas con níquel.

Deposito en baño químico (CBD): Las películas de CdS se forman en la superficie de un sustrato a partir de una solución que contiene un precursor de cadmio, una fuente de azufre, hidróxido y agente complejante, en un proceso que implica una reacción química controlada. Los parámetros ajustables incluyen la temperatura, la relación molar entre las fuentes de cadmio y el agente complejante, el pH y el tiempo de depósito. El control de estas variables permite obtener películas policristalinas de buena calidad, con adecuada adherencia y el grosor deseado [63].

1.5 Propiedades de las películas delgadas $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)

El material CZTS es un semiconductor cuaternario emergente de la familia de las kesteritas que ha generado gran interés como capa absorbente en celdas solares de película delgada. Esto se debe a su abundancia, baja toxicidad y menor costo en comparación con las celdas tradicionales de silicio. Además, presenta un coeficiente de absorción elevado ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$), ideal para aplicaciones fotovoltaicas, y una banda prohibida ajustable alrededor de 1.5 eV. Al ser un semiconductor tipo p, resulta especialmente atractivo para la fabricación de uniones sencillas [64].

Debido a sus atractivas propiedades, el CZTS se considera un material prometedor para futuras investigaciones. La eficiencia teórica máxima del CZTS, según el límite de Shockley–Queisser para un material con banda prohibida cercana a 1.5 eV, puede alcanzar aproximadamente entre 28% y 32% bajo condiciones estándar (AM1.5G) [65]. Esto significa que, en teoría, el material podría lograr eficiencias comparables a otros semiconductores de banda ancha optimizada, aunque en la práctica aún existen pérdidas asociadas a defectos intrínsecos, recombinación y calidad cristalina que limitan la eficiencia experimental actual que es de 13.2% reportado por la USNW en Australia [66].

1.5.1 Celdas solares basadas en películas de CZTS - CdS

Las celdas solares que emplean películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) en combinación con CdS como capa amortiguadora han despertado un creciente interés debido a su bajo costo, abundancia de elementos y adecuada estabilidad química. El CZTS, con una banda prohibida cercana a los 1.5 eV y un alto coeficiente de absorción, se considera un material prometedor para sustituir a los compuestos que contienen indio o galio en dispositivos fotovoltaicos [67]. Por su parte, la capa de CdS depositada por baño químico (CBD) forma una unión tipo p- n con el CZTS, contribuyendo a una eficiente separación y transporte de cargas. Joti et al. muestran mejoras en la fotorespuesta (mayor fotocorriente, mayor eficiencia en aplicaciones fotocatalíticas) de las nanoestructuras de la solución sólida del Cd-Zn-S dopado con Ni ($\text{Cd}_{0.87}\text{Zn}_{0.1}\text{Ni}_{0.03}\text{S}$) comparando con la aleación sin dopaje ($\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$), aunque también hay reportes donde concentraciones altas crean centros de recombinación que la degradan [68].

Por otro lado, Dogan et al. reportaron una mejora en la eficiencia de conversión de luz, pasando de 0.07% en CdS no dopado a 0.2% en películas de CdS dopadas con 2% de Mn, en una celda solar híbrida con estructura ITO/CdS:Mn/N719/PEDOT:PSS/Ag. En esta configuración, N719 corresponde al colorante Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II), mientras que PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate) actúa como capa transportadora de huecos [69].

Los resultados anteriores demuestran la importancia del dopaje en las películas de CdS para mejorar la eficiencia, sin embargo, en la práctica persiste el reto de minimizar la formación de fases no deseadas y lograr una composición homogénea. Asimismo, se ha propuesto que una adecuada alineación de bandas entre CdS y CZTS puede reducir la recombinación de portadores mayoritarios en la interfaz y que un aumento en el tamaño de grano podría mejorar el desempeño del dispositivo [70].

Por otra parte, el CdS continúa utilizándose como capa amortiguadora en celdas solares porque sus posibles sustitutos, como ZnS o In_2S_3 , aún no han permitido alcanzar eficiencias comparables a las obtenidas con el CdS hasta ahora [71].

1.5.2 Método de depósito para películas de CZTS

El rendimiento de los dispositivos basados en CZTS depende en gran medida del método de fabricación, que influye en la composición, la morfología y la densidad de defectos en la película. En general, se emplean dos enfoques principales: métodos químicos y métodos físicos.

1.5.2.1 Método químico para la fabricación de películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Los métodos químicos son atractivos porque suelen ser económicos, escalables y adecuados para la deposición en grandes áreas. Suelen implicar técnicas basadas en soluciones, donde se depositan sales precursoras de cobre, zinc, estaño y azufre, que posteriormente se aplica un tratamiento térmico para formar CZTS. Algunos métodos importantes para obtenerlas películas de CZTS son sol gel y recubrimiento por giro, depósito por baño químico, electrodeposición y pirolisis por pulverización.

En este trabajo de tesis se empleó la técnica de recubrimiento por giro utilizando una solución precursora compuesta por sales de Cu, Zn y Sn, junto con tiourea como fuente de azufre, disueltos en 2-metoxietanol. Este disolvente proporciona la viscosidad adecuada a la tinta, favoreciendo su esparcimiento uniforme sobre el sustrato. Además, debido a su bajo punto de ebullición (124°C), el 2-metoxietanol se evapora rápidamente, dejando una capa homogénea de precursores [72]. Al repetir el ciclo de aplicación de solución precursora, giro y secado, es posible aumentar el espesor de la capa hasta el rango de micrómetros.

Capítulo 2

Síntesis y Caracterización de Materiales

En esta sección se describe la metodología empleada para la obtención de películas delgadas de CdS, tanto dopadas como no dopadas, mediante la técnica de depósito en baño químico. Para la síntesis de las películas de CZTS, se utilizó el método de recubrimiento por giro a partir de una solución de crecimiento compuesta por sales precursoras de cobre, zinc, estaño y azufre. Asimismo, se detalla el proceso de fabricación de las heteroestructuras con la configuración Vidrio/FTO/TiO₂/CdS:Ni/CZTS/grafito. Finalmente, se presentan las técnicas de caracterización seleccionadas para evaluar el efecto del dopaje en las propiedades físicas de las películas de CdS y, en consecuencia, en el desempeño fotovoltaico de las celdas solares.

2.1 Limpieza de Sustratos de vidrio

Para la obtención de películas delgadas de CdS se utilizaron sustratos de vidrio soda-lima marca Corning Glass cuyas dimensiones son 7.5cm x 2.5 cm con un espesor de 1 mm. El proceso de limpieza comenzó con un lavado manual utilizando agua y jabón líquido alcalino (liquinox Alcanox), frotando la superficie de ambos lados del sustrato con una esponja anti-rayaduras en una sola dirección. Posteriormente, se enjuagaron con un flujo abundante de agua para remover cualquier residuo de jabón y por último se enjuagaron con agua desionizada cuya resistencia es de 18 MΩ.

Luego, los sustratos se colocaron en una *caja Koplring* y se sumergieron completamente en una mezcla crómica durante toda la noche, con el fin de generar una superficie rugosa que favorezca la formación de centros de nucleación. Transcurrido ese tiempo, la mezcla se retiró cuidadosamente y los restos se eliminaron enjuagando nuevamente con agua desionizada.

El siguiente paso consistió en un lavado en baño ultrasónico durante 15 minutos, realizando una limpieza secuencial con agua, acetona y etanol. Finalmente, los sustratos se almacenaron en un recipiente cerrado, sumergidos completamente en etanol (**Figura 2-1**).

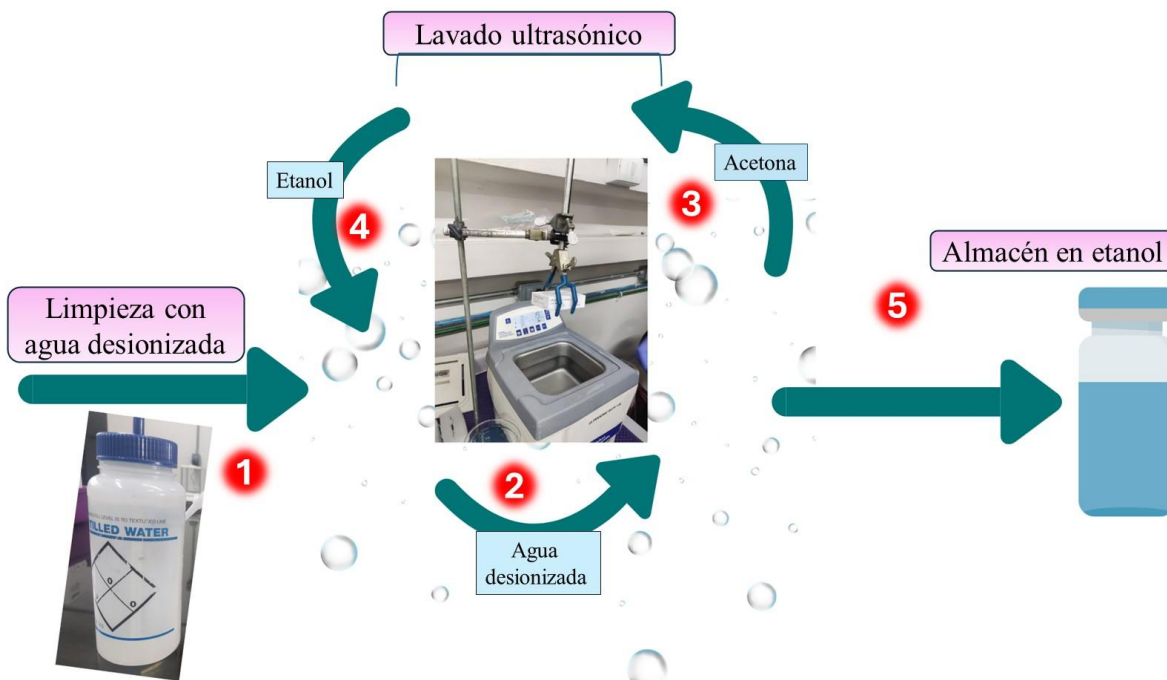


Figura 2-1 Proceso de limpieza de sustratos de vidrio posterior a la mezcla crómica.

2.2 Síntesis de películas delgadas de CdS sin y con dopaje de Ni

Para obtener películas delgadas de CdS sin dopaje, se preparó una solución precursora comenzando con la adición de 5 mL de nitrato de cadmio al 0.1 M ($Cd(NO_3)_2$) (Sigma Aldrich, 98%) en un vaso de precipitado de 100 mL. Posteriormente, se añadieron 12 mL de citrato de sodio (cit-Na) al 1 M ($Na_3C_6H_5O_7$, Sigma Aldrich 98%), que actúa como agente complejante. A continuación, se incorporaron 1.6 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH J.T. Baker, 30%,) para ajustar el pH a un medio básico, seguido de 4 mL de tiourea al 0.1 M ($SC(NH_2)_2$, (J.T. Baker, 99%) ya que al ser soluble en agua actúa como fuente de azufre. Finalmente, se añadió agua desionizada hasta completar un volumen total de 80 mL [73].

Para preparar las películas de CdS dopadas con níquel (CdS:Ni) en diferentes porcentajes en peso, se agregó la cantidad requerida de nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2$, Sigma Aldrich, 99%) a la solución de nitrato de cadmio, ajustando las concentraciones para obtener relaciones Ni/Cd de 2, 4, 6 y 8% en peso. El resto del proceso se realizó de la misma manera que el descrito anteriormente.

Cuatro sustratos de vidrio previamente lavados se secaron con gas nitrógeno y se colocaron en la solución de manera vertical, como se muestra en la **Figura 2-2**. Posteriormente, el sistema se mantuvo a una temperatura de 60°C durante 2 horas para favorecer la reacción. Transcurrido este tiempo, los sustratos fueron retirados de la mezcla, la cual se había tornado amarillenta. Como era de esperarse, las películas se depositaron por ambas caras del sustrato por lo que la capa que apuntaba al centro del vaso fue removida con HCl 1:10.

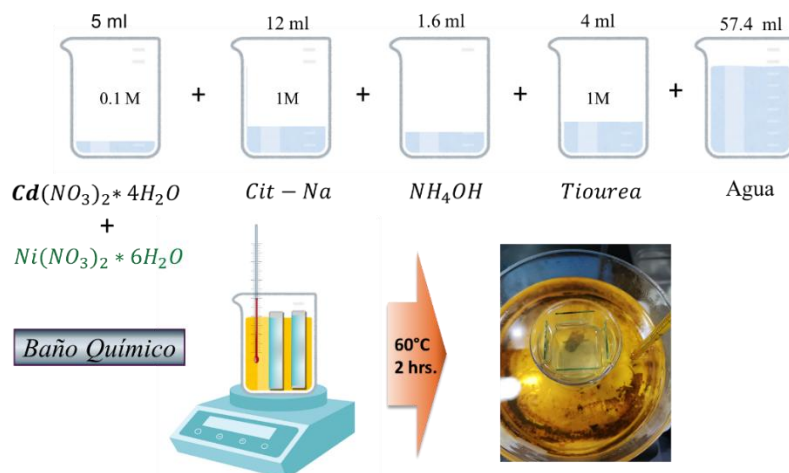


Figura 2-2 Esquema de la preparación de la mezcla precursora para depósito de películas de CdS:Ni por baño químico.

Finalmente, las películas de CdS con y sin dopaje fueron tratadas térmicamente en un horno tubular a 350°C durante 15 minutos en una atmósfera de nitrógeno para evitar la formación de óxidos. La rampa de calentamiento se muestra en la **Figura 2-3 b**).

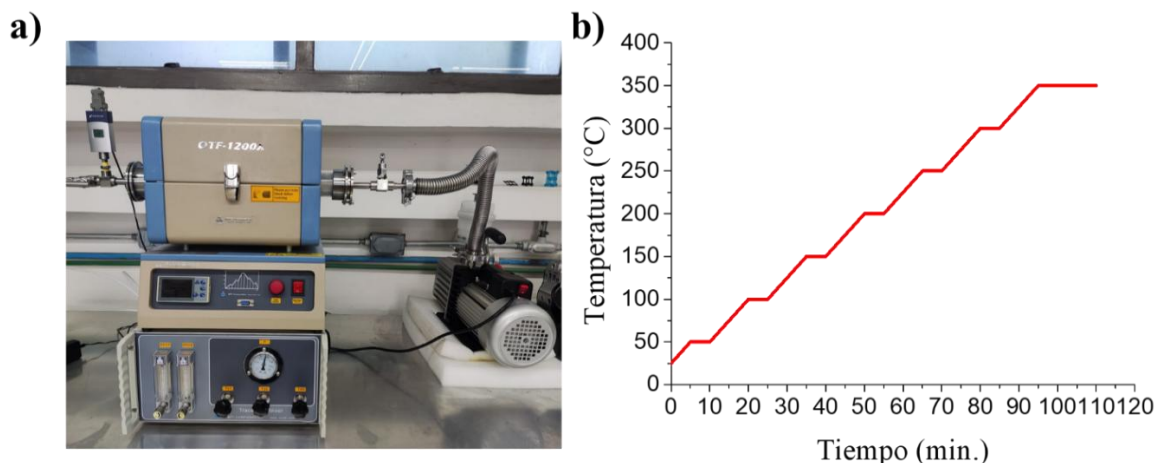


Figura 2-3: a) Horno Tubular, b) Rampa de calentamiento para tratamiento térmico de películas de CdS:Ni.

2.3 Síntesis de películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

El depósito de las películas de CZTS se realizó mediante la técnica de recubrimiento por giro, la cual consiste, en primer lugar, en preparar una tinta molecular homogénea y estable que contiene las sales precursoras de Cu, Zn, Sn y S.

2.3.1 Preparación de la solución precursora

Para obtener la tinta molecular, primero se disolvió 1.7 mM de cloruro de cobre (II) (CuCl_2 , Sigma-Aldrich, 99%) en 20 mL de 2-metoxietanol (Sigma-Aldrich, 99.8%), obteniéndose una solución verdosa. Posteriormente, se agregaron 0.9 mM de cloruro de estaño (IV) ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 98%), cambiando la tonalidad a verde amarillento, lo que indica la reducción de Cu^{2+} a Cu^+ . Después, se añadieron 1 mM de acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, JT Baker, 99.9%), intensificando el color a un verde más oscuro. Finalmente, como fuente de azufre, se adicionaron 5 mM de tiourea (NH_2CSNH_2 , JT Baker, 99%); de inmediato, la mezcla adquirió un color marrón intenso que se desvaneció rápidamente, dando lugar a una solución de crecimiento transparente, la cual se mantuvo en agitación durante una hora (Figura 2-4) [2].

Es importante seguir estrictamente el orden de adición de las sales para obtener la estequiometría deseada del CZTS y evitar la formación de fases secundarias. Al agregar SnCl_4 , los iones de Cu^{2+} se reducen a Cu^+ , formando un complejo con la tiourea y produciendo una solución estable, además, el uso de tiourea es estratégico, ya que no solo actúa como fuente de azufre, sino también como agente complejante para los iones metálicos, prolongando la estabilidad de la misma.

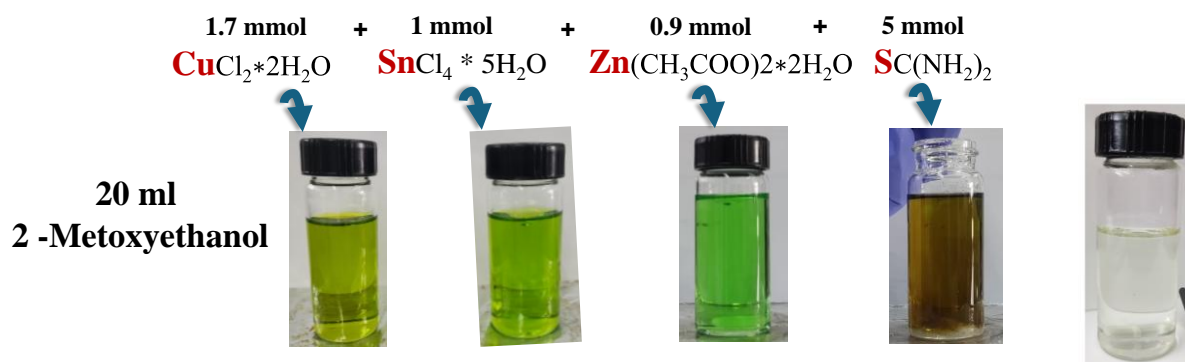


Figura 2-4 Secuencia de adición de las sales precursoras y cambio de color para la obtención de la solución de crecimiento de CZTS.

2.3.2 Depósito de películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ mediante recubrimiento por giro

En un equipo de recubrimiento rotatorio (*spin coater*) modelo Programmable Vacuum Chuck Spin Coater VTC100 (500–6000 rpm, 8" máx), acoplado a una bomba de vacío, se colocó un sustrato de vidrio de 2.5×2.5 cm, como se muestra en la **Figura 2-5**. Para fabricar la capa de CZTS se siguió el procedimiento establecido en el laboratorio [65]. Sobre el sustrato se colocaron 200 μL de tinta molecular con el objetivo de cubrir completamente su superficie. Posteriormente, se encendió el equipo previamente programado con dos rampas de giro: primero a 1,500 rpm durante 10 s y luego a 3,000 rpm durante 30 s, de manera que la fuerza centrífuga dispersara el líquido hacia el exterior, formando una película uniforme.

La capa de CZTS obtenida sobre el vidrio se secó en una parrilla eléctrica cuya temperatura registrada era de entre 300°C y 350°C para evaporar los solventes de la tinta y este procedimiento se repitió 10 veces. Finalmente, las películas se trataron térmicamente a 450°C durante 30 min en una atmósfera de N_2 .

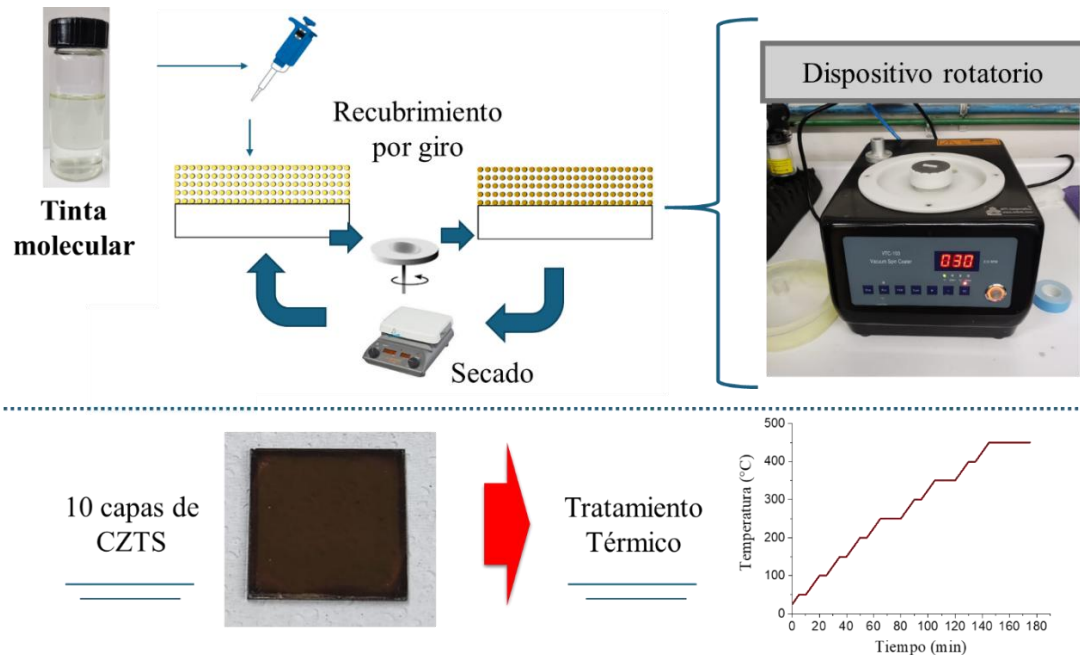


Figura 2-5 Esquema del procedimiento de recubrimiento por giro y dispositivo rotatorio.

2.4 Fabricación de la heteroestructura vidrio/FTO/TiO₂/CdS:Ni/CZTS/grafito

En esta estructura de celdas, el vidrio es el sustrato o soporte, SnO₂:F (FTO) funciona como contacto frontal, la capa de TiO₂ es la capa bloqueadora de huecos, CdS:Ni es la capa amortiguadora tipo n que forma la heterounión con el semiconductor tipo p (capa absorbente) que es el CZTS. Las capas de grafito son los contactos posteriores (**Figura 2-6**).

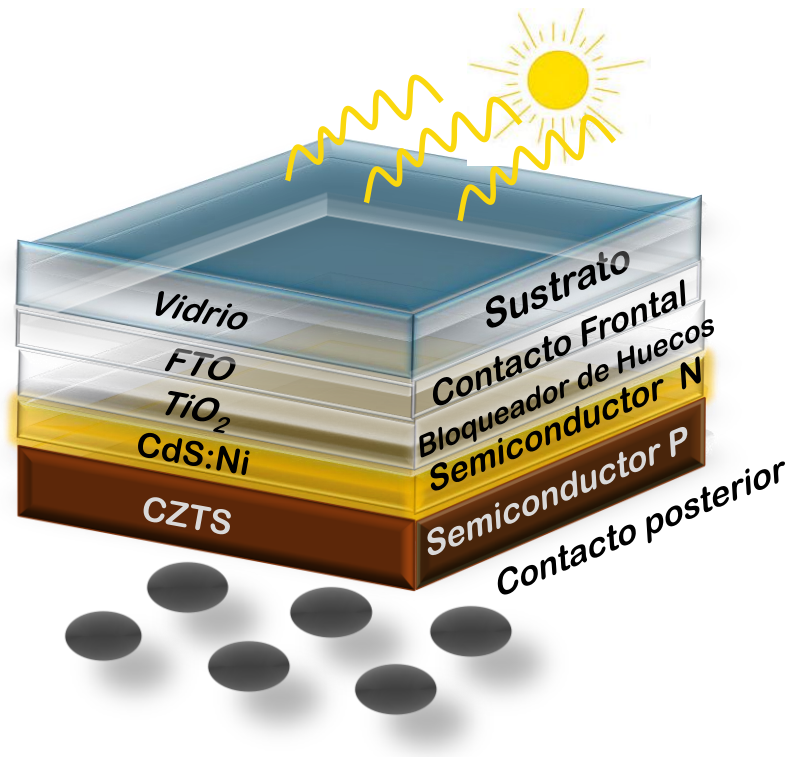


Figura 2-6 Heteroestructura vidrio/FTO/TiO₂/CdS:Ni/CZTS/grafito.

Para la fabricación de la heteroestructura se utilizaron sustratos de vidrio comercial (TEC15) los cuales incluyen una película de FTO (SnO₂:F) en una de las superficies con una resistencia de 12-14 Ω/\square , transmitancia mayor al 84% y rugosidad de 12.5 nm según las especificaciones del fabricante.

Los sustratos con FTO se cortaron previamente a un tamaño de 2.5cm x 2.5cm y se sometieron al mismo procedimiento de limpieza empleado anteriormente, con la única diferencia de que no se utilizó la mezcla crómica. Se aplicó *cinta adhesiva Kapton* en un extremo de la superficie como se observa en la **Figura 2-7** tanto para el depósito de TiO₂ como para el de CdS con el objetivo de mantener libre la zona que será utilizada como contacto frontal.

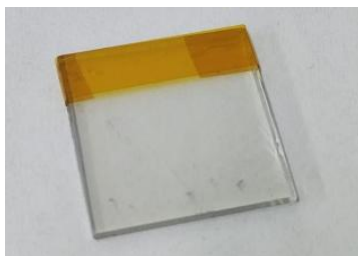


Figura 2-7 Cinta Kaptón sobre un extremo del sustrato (contacto frontal libre).

Para la síntesis de las películas de TiO_2 se empleó la técnica de recubrimiento por giro siguiendo la metodología previamente reportada por Cruz-Gómez et al. [74]. Primeramente, se prepararon dos soluciones. *Solución 1*: 0.117 ml de HF gota a gota en 14.2 ml de alcohol etílico absoluto (J.T. Baker). *Solución 2*: 4 ml de isopropóxido de titanio (sigma aldrich, 97%) en 14.2 ml de alcohol etílico absoluto. A continuación, la solución 1 se añade a la solución 2 bajo agitación vigorosa durante 5 minutos, luego se toman 2 ml de la mezcla resultante y se diluyen en una relación 1:4 en alcohol etílico absoluto nuevamente.

Para cada depósito se coloca una alícuota de 45 μL de la solución final sobre los sustratos y se aplica el recubrimiento por giro a 4500 rpm durante 90 segundos y el secado es a 150°C por 2 minutos. El proceso se repite 3 veces para después someter a un tratamiento térmico de 450°C durante 3 horas en una mufla *Arsa modelo AR-349 Tmax 1100°C*.

Las películas delgadas de CdS así como las dopadas con Ni se sintetizaron mediante el método del depósito en baño químico siguiendo el mismo procedimiento antes mencionado.

Posteriormente, la capa absorbente de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) se depositó mediante el mismo método de recubrimiento por giro. Antes de secar cada capa, se retiró el material de la zona que no contenía CdS, es decir, el área correspondiente al contacto frontal de FTO, utilizando un hisopo. Finalmente, se aplicó el tratamiento térmico a 450 °C durante 2 horas en una atmósfera de N_2 .

El siguiente paso consiste en colocar los contactos posteriores aplicando grafito coloidal directamente sobre el material CZTS. Para ello, se utilizó grafito coloidal PELCO® (TED Pella, Inc. base 2-propanol). En general, la pintura de grafito se vende de forma concentrada. Se observó que al diluir con una parte de pintura con 3 partes de 2-propanol permite aplicar con mayor uniformidad. La aplicación de contactos circulares cuya área es de 0.2 cm^2

aproximadamente se logró de manera óptima utilizando hisopos de algodón, aprovechando su forma circular (**Figura 2-8**).

Se aplicaron 3 series de 5 capas hasta obtener un total de 15 capas. Entre cada serie se aplicó un tratamiento térmico sobre una parrilla eléctrica a 250°C por 15 minutos para evaporar los solventes y además reducir la resistividad.

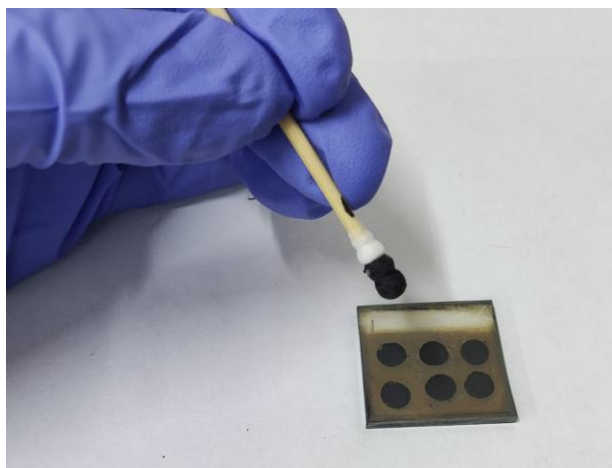


Figura 2-8 Colocación de contactos de grafito sobre la capa p (CZTS) de la heteroestructura.

2.5 Técnicas de caracterización y condiciones

2.5.1 Espectroscopía UV-Vis

Para obtener los espectros de transmitancia de las películas delgadas de CdS y determinar las propiedades ópticas se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Varian- Agilent- Cary 5000 que se encuentra en Laboratorio Central C.U.1 del Instituto de Física de la BUAP. Las mediciones fueron realizadas en un intervalo de longitud de onda de 300 a 800 nm y tamaño de paso de 1nm empleando un sustrato de vidrio como línea base.

2.5.2 Difracción de Rayos X

Se utilizó un difractómetro Empyrean Alpha 1 de la marca Malvern Panalytical, en este caso se trabajó con una radiación monocromática de Co-K α_1 ($\lambda=1.789 \text{ \AA}$) recorriendo un intervalo de 20° a 65° en 2 θ con un tamaño de paso de 0.017° para CdS en el modo de haz rasante (Ω) con un ángulo de incidencia de 0.5°. El equipo cuenta con la base de datos PDF-2 para la

identificación de fases cristalinas. Las mediciones se llevaron a cabo en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Física de la BUAP.

2.5.3 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman se obtuvieron mediante un espectrómetro Horiba Jobin- Yvon HR800 que utiliza un láser He-Ne con una longitud de onda de 623.8 nm y acoplado a un microscopio óptico Olympus BX41, en Laboratorio Central C.U.1 del Instituto de Física de la BUAP.

El equipo se calibró utilizando una oblea de silicio monocristalina como referencia cuyo pico principal se sitúa a 520.7 cm^{-1} . Las muestras de CZTS se midieron en un rango de 100 a 1200 cm^{-1} con un lente objetivo de 50X.

2.5.4 Microscopía Electrónica de barrido SEM

Las micrografías de las películas se obtuvieron empleando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo JSM-7800F marca JEOL, con un voltaje de aceleración de 5 kV utilizando ampliificaciones de 5,000 hasta 50,000x. Para poder reducir el efecto de acumulación de carga se colocó un trozo de cinta de carbono formando un puente entre el material y el soporte. Este equipo se encuentra en el Laboratorio de Análisis de Superficies perteneciente al Instituto de Física de la BUAP.

2.5.5 Microscopía de Fuerza Atómica

Las imágenes topográficas y el efecto de la conductividad eléctrica se determinaron mediante un microscopio de fuerza atómica de la marca Bruker, Dimension Edge with ScanAsyst modelo Budget Sensor el cual incluye una punta de silicio cristalino recubierto de una aleación de Pt-Cr. Se utilizó el modo elevado (lift en inglés) que trabaja con una frecuencia de resonancia es de 187 kHz. Este equipo se encuentra en el Laboratorio de Microscopía de Fuerza Atómica del IFUAP.

2.5.6 Perfilometría

Para medir el espesor de las películas, se colocó cinta Kaptón en un extremo del sustrato para poder obtener la diferencia de la altura de la capa y el sustrato de vidrio. En este caso se utilizó un perfilómetro de la marca Bruker modelo Dektak 150 (Laboratorio Central del

IFUAP) que incluye una punta de diamante de 12.5 μM de diámetro. Se hicieron 4 mediciones en distintas secciones del borde de la película recorriendo una distancia de 60 micras aplicando una fuerza de 2 mg para evitar dañar el material.

2.5.7 Curvas de corriente contra voltaje

Las curvas de corriente-voltaje de las heteroestructuras fabricadas fueron obtenidas en un trazador de curvas Keithel 42000-SCS en Laboratorio Central del IFUAP, utilizando polarización directa en condiciones de oscuridad e iluminación con una lámpara de Xe (Newport) para simular el espectro completo global AM1.5 con una potencia de 100 mW/cm^2 . Las mediciones fueron efectuadas en un rango de voltaje de -1 a 1V con pasos de 0.01V.

Capítulo 3

Resultados, discusión y conclusiones

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas de caracterización, así como su correspondiente análisis y discusión. Se abordan las propiedades estructurales y ópticas, eléctricas y morfológicas de las películas de CdS sin y con dopaje, así como las películas de CZTS. Finalmente, se hace un análisis entre la relación de la eficiencia de las celdas solares fabricadas con respecto a la concentración del dopante Ni en la capa intermedia de CdS.

3.1 Caracterización de películas delgadas de CdS:Ni

En primer lugar, se midió el espesor de las películas de CdS depositadas durante una hora, las cuales eran muy delgadas y no uniformes, lo que aumentaba la probabilidad de que existieran zonas del sustrato sin material o discontinuidades dando lugar a una futura disminución del área de interfaz de la unión entre los semiconductores p y n. Se realizaron depósitos tanto para 2, 3 y 4 horas y se obtuvieron espesores de 100 ± 7 nm y 130 ± 6 nm respectivamente.

Se determinó que a mayor espesor disminuye la transmitancia de las películas además el valor óptimo reportado para la capa intermedia de CdS es de alrededor de 80-100 nm según trabajos previos [75]. De esta manera el tiempo ideal de depósito para las películas delgadas de CdS fue de 2 horas obteniendo un valor estimado de 80 ± 5 nm, cuando las películas eran dopadas con Ni no hubo una variación en las mediciones.

3.1.1. DRX

Las características estructurales de las películas delgadas de CdS puro y dopado con Ni, con diferentes porcentajes en peso de Ni, fueron analizadas mediante DRX, como se ilustra en la **Figura 3-1a**). Los patrones de difracción revelan que todas las muestras presentan un carácter policristalino con picos de difracción prominentes correspondientes a los planos (100), (002), (101), (112) y (104), localizados en $2\theta = 25.20^\circ$, 26.69° , 28.26° , 43.94° y 51.83° , respectivamente. Estos picos son consistentes con la fase hexagonal tipo Wurtzita del CdS, de acuerdo con la tarjeta JCPDS 41-1049. No se detectan fases secundarias en ninguna de las

muestras; sin embargo, las intensidades de los picos se disminuyeron gradualmente al aumentar el porcentaje del dopaje, además, la anchura media de los mismos incrementó lo que indica una pérdida de cristalinidad en el material. Otra posible explicación puede estar asociado al factor estructural del cristal debido a las diferencias en las propiedades atómicas. En concreto, el factor de dispersión atómica del Ni es menor que el del Cd, lo que puede reducir la intensidad general de las reflexiones de XRD [76].

En la **Figura 3-1 b)** se presenta una ampliación del pico de difracción correspondiente al plano principal (002) de CdS en función de la concentración de Ni, donde se aprecia un desplazamiento hacia mayores valores de 2θ . Además, se observa un ensanchamiento del pico a medida que aumenta el % de dopaje, en particular, para la muestra dopada con 8% de Ni. Las modificaciones estructurales observadas pueden atribuirse a la incorporación de iones Ni^{2+} en la red cristalina del CdS. Dado que el Ni^{2+} tiene un radio iónico menor (0.69 Å) que el Cd^{2+} (0.97 Å), puede sustituir iones Cd^{2+} u ocupar vacantes de cadmio. Además, la mayor electronegatividad del Ni (1.91) en comparación con el Cd (1.69) en la escala de Pauling respalda la probabilidad de dicha sustitución. Esta incorporación de Ni^{2+} en la matriz del CdS puede influir en la cristalinidad e inducir distorsión de la red cristalina, lo cual se refleja en las variaciones observadas en la intensidad de los picos y el tamaño de los cristalitas.

El tamaño del cristalito (D) se estimó utilizando la ecuación de Debye-Scherrer dada por la Ecuación (3.1):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

donde, k es el factor de forma (0.9), λ es la longitud de onda del rayo X incidente, β la anchura en media altura (FWHM; full-width at half maximum por sus siglas en Inglés) en radianes y θ es el ángulo de difracción de Bragg.

Mientras la microdeformación (ε) se determinó directamente a partir de la Ecuación 3.2,

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)} \quad \dots (3.2)$$

En la **Figura 3-1 c) y d)** se observa la variación del tamaño de cristalito y la microdeformación en función de la cantidad del dopaje, respectivamente. Es bien sabido que la anchura media y la intensidad de los picos de difracción son parámetros cruciales para determinar la calidad cristalina de un material. En nuestro estudio, se analizan películas de espesor similar (que varía en el rango de 80 a 85 nm). Se observa que al dopar las películas con níquel (Ni), hay una reducción en el tamaño del cristalito. Esto es un indicio de una distorsión en la red cristalina del CdS debido a la incorporación del Ni. Por otro lado, el aumento de la microdeformación se atribuye a las tensiones internas generadas en la red cristalina. Estas tensiones son una consecuencia directa del estrés inducido por el proceso de dopaje. Doğan et. al obtuvieron resultados similares al dopar películas de CdS con un elemento de menor radio, por lo que es probable que el aumento de ϵ así como de la disminución en D esté relacionado con la distorsión de la red, así como un aumento de defectos produciendo una reducción de la cristalinidad [69].

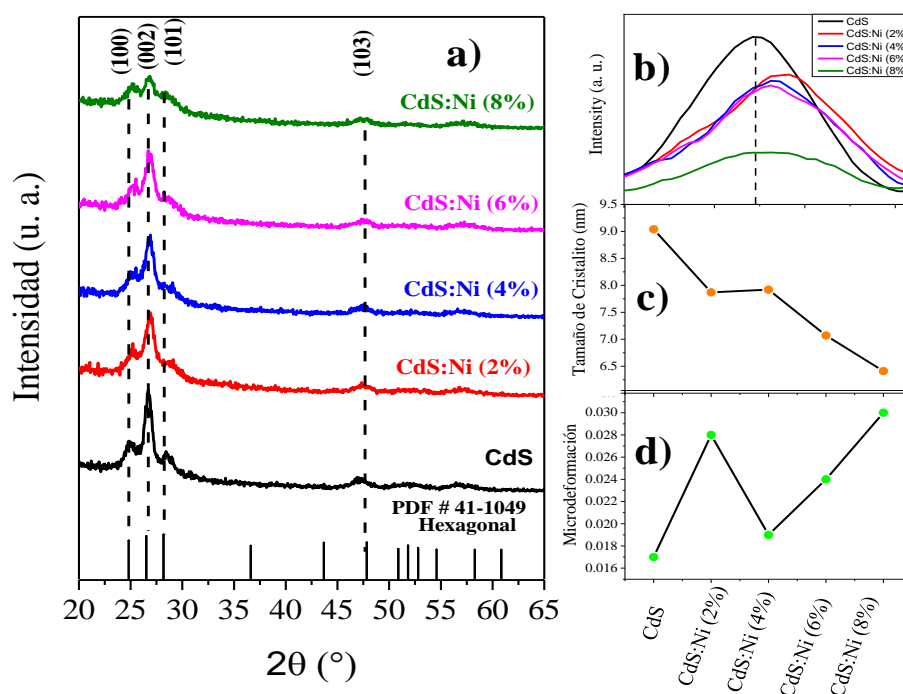


Figura 3-1 a) Difractogramas de las películas delgadas de CdS dopadas y no dopadas, **b)** ampliación del pico principal correspondiente al plano (002) para ilustrar el desplazamiento en función de la concentración de níquel. Variación del **c)** tamaño de cristalito y **d)** microdeformación con respecto a concentración del dopaje.

Los parámetros de red a y c de la estructura cristalina hexagonal del CdS:Ni se determinaron mediante la Ecuación 3.3 utilizando los índices de Miller h,k,l .

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2+hk+k^2}{2a} + \frac{l^2}{c^2} \quad \dots (3.3) [77].$$

La distancia interplanar (d) se obtiene a partir de la ley de Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen}(\theta)} \quad \dots(3.4)$$

El volumen de la celda (V) se estima mediante la Ecuación (3.5)

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad \dots(3.5)$$

En la **Tabla 1** se resumen los valores promedio de los parámetros de red a y c de la estructura hexagonal del CdS, así como el volumen de la celda unitaria de todas las películas. Se observa que los parámetros de red disminuyen en películas de CdS:Ni comparando con la película no dopada, aunque no se observa una tendencia sistemática. Este comportamiento puede atribuirse a una contracción de la red cristalina que es el resultado de la sustitución de los iones Cd^{2+} por iones de Ni^{2+} en la estructura cuyos radios son 0.97Å y 0.69Å respectivamente, por lo que el dopaje del elemento con un menor radio produce la disminución de estos valores [78].

Tabla 1. Parámetros de red y volumen de la celda de las películas de CdS con distintas concentraciones de Ni.

%Ni	a=b (Å)	c (Å)	v (Å ³)
0	4.0683	6.6691	110.3822
2	4.0152	6.6398	107.0490
4	4.0320	6.6463	108.0513
6	4.0023	6.6456	106.4665
8	3.9861	6.6485	105.6417

3.1.2 Espectroscopia UV-Vis

En la **Fig. 3-2** se muestra los espectros de transmitancia óptica de las películas de CdS sin y con dopaje en el rango de 300 a 800 nm. Es preciso mencionar que se corrió una línea base utilizando el sustrato, el mismo que se utilizó para depositar las películas. En esta gráfica, la línea negra representa el CdS sin dopar, mientras que las líneas de color corresponden a películas de CdS dopadas con diferentes porcentajes en peso de Ni.

En el espectro de transmitancia se puede observar de manera general que cuando se dopan las películas de CdS con Ni, el porcentaje aumenta de un 60% sin dopaje a un 80% a partir de longitudes de onda superior a los 650 nm. Esto sugiere que el dopaje con Ni incrementa la transparencia de las películas de CdS en el rango visible, permitiendo que una mayor cantidad de fotones alcance la capa absorbente debido a la disminución de las pérdidas por reflexión y absorción. Además, se identifica claramente un desplazamiento del borde de absorción se desplaza hacia longitudes de onda menores al dopar CdS con níquel.

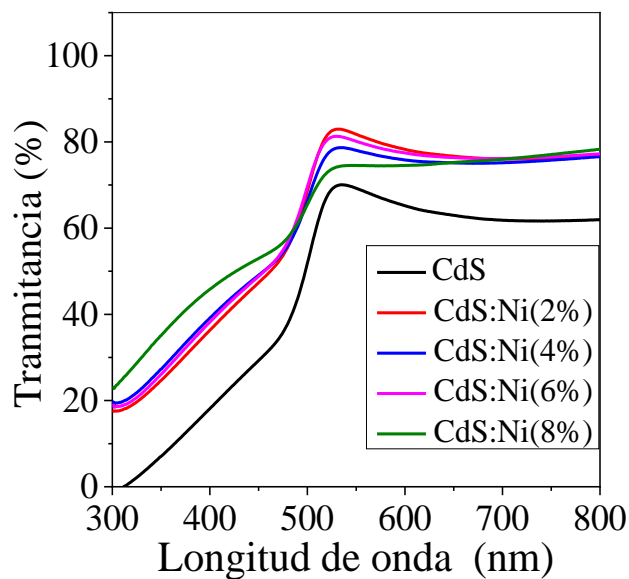


Figura 3-2. Espectros de Transmitancia de las películas delgadas de CdS con distintas concentraciones de dopaje de Ni.

A partir de la Ecuación 3.6 se determinó el coeficiente de absorción de las películas de CdS:Ni cuyos valores se graficaron en función de la energía. Las películas presentan altos coeficientes de absorción (mayores a 10^4 cm^{-1}) como se muestra en la **Figura 3-3 a**.

Asimismo, se observa con mayor claridad un desplazamiento del borde de absorción hacia energías más altas conforme el CdS es dopado con Ni.

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T) \quad \dots (3.6)$$

Donde:

α =Coeficiente de absorción

d = Grosor de la película (**80 ± 5 nm**)

T= Transmitancia

A partir de los espectros de transmitancia, se puede estimar la brecha prohibida de energía (E_g) mediante el modelo de Tauc. Las gráficas de Tauc mostradas en la **Figura 3-3 b)** se obtuvieron mediante la ecuación de Tauc (Ecuación 3.7), graficando $(\alpha h\nu)^2$ en función de energía ($h\nu$) y extrapolando la región lineal de la curva hacia el eje x. La intersección de dicha extrapolación con el eje x corresponde al valor de E_g .

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \dots (3.7)$$

Donde:

α = Coeficiente de absorción

$h\nu$ = Energía

n = Constante que depende del tipo de transición (CdS es directa=2)

A= Constante de proporcionalidad

E_g (subíndice) = Banda prohibida

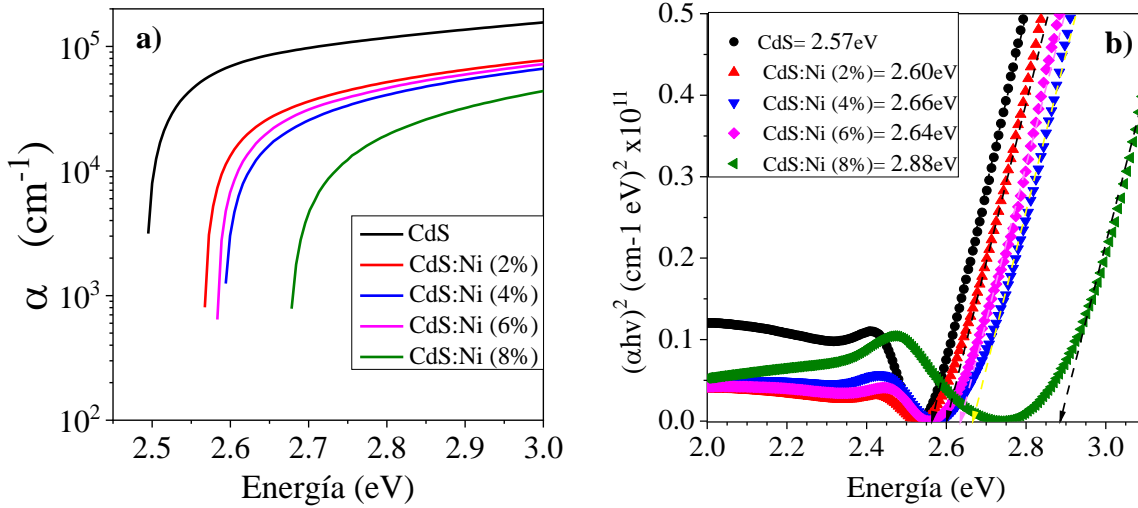


Figura 3-3 a) Espectro del coeficiente de absorción, **b)** Grafico de Tuc de las películas de CdS:Ni.

La banda prohibida estimada aumenta gradualmente de 2.57 eV en el CdS no dopado a 2.60, 2.66, 2.64 y 2.88 eV para las películas de CdS:Ni con 2, 4, 6 y 8 % en peso, respectivamente. Estos valores son consistentes con lo reportado previamente por Sharma et. al. (2.48 ± 0.06 eV para CdS) [79]. Se considera que el ensanchamiento de la brecha de banda óptica en el CdS está asociado con el efecto Burstein-Moss (B-M) [81], resultado del dopaje con un metal de transición como el Ni. Diversos estudios teóricos y experimentales reportan que la incorporación de Ni en CdS genera estados electrónicos tipo donadores. La incorporación de una alta concentración de impurezas provoca que los electrones ocupen niveles de energía por arriba del borde del borde inferior de la banda de conducción. Es decir, a medida que aumenta la concentración de dopante, los electrones comienzan a ocupar estados dentro de la banda de conducción, lo que desplaza el nivel de Fermi hacia energías más altas. Este fenómeno desplaza el borde de absorción del CdS hacia mayores energías, dando como resultado un aparente aumento en la brecha de banda (**Figura 3-4**) [80].

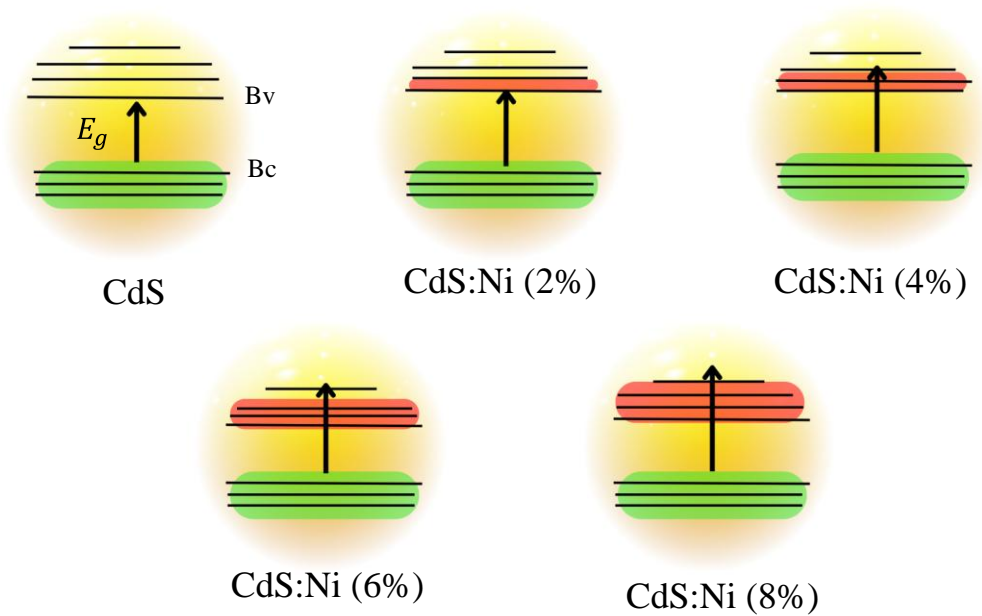


Figura 3-4 Esquema representativo del efecto Burstein Moss para semiconductores degenerados [81].

Ahad et al. observaron un desplazamiento del borde de absorción hacia mayores energías al dopar las películas de TiO_2 con Ni, obteniendo un incremento en los valores de E_g , lo cual atribuyeron al efecto Burstein-Moss (B-M) [80].

Por otro lado, las curvas observadas en las gráficas de Tauc poseen una cola originada por estados localizados entre la banda de valencia y de conducción, generados por el dopaje. A partir de la relación mostrada en la Ecuación 3.8, se estimó la energía Urbach (E_U) mediante la gráfica de $\ln(\alpha)$ en función de la energía del fotón (eV) (**Figura 3-5**). El inverso de la pendiente de la región lineal determina el valor de E_U , la cual está asociada con los estados localizados entre bandas del material.

$$\alpha = a_0 e^{\left(\frac{hv}{E_U}\right)} \quad \dots (3.8)$$

$$\ln(\alpha) = \frac{hv}{E_U} + \ln(a_0) \quad \dots (3.9)$$

Donde, α = Coeficiente de absorción, $h\nu$ = Energía del fotón y α_0 es una constante.

En la **Tabla 2** se encuentran los valores de la banda prohibida y su energía urbach calculada en meV. Los valores obtenidos superan los 109 meV para el CdS, lo cual podría indicar la existencia de una cantidad moderada de estados deslocalizados dentro de la banda prohibida que aumenta con el dopaje de Ni.

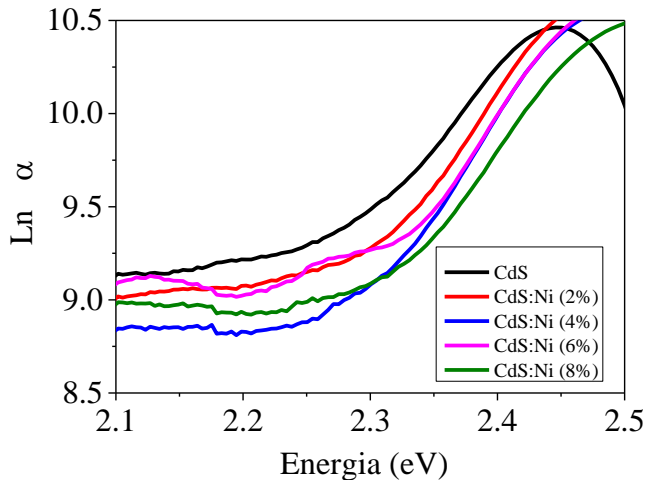


Tabla 2. Energía Urbach de las películas de CdS:Ni.

Contenido de Ni	Banda prohibida (eV)	Energía Urbach (meV)
CdS	2.57	109.05
CdS: Ni (2%)	2.60	114.02
CdS: Ni (4%)	2.66	115.2
CdS: Ni (6%)	2.64	117.64
CdS: Ni (8%)	2.88	124.37

Figura 3-5 Graficas de $\ln(\alpha)$ vs energía (eV) de las películas de CdS:Ni.

El coeficiente de extinción k representa las pérdidas de luz por dispersión y absorción del material por unidad de volumen del medio penetrante, y se evaluó mediante la Ecuación (3.10).

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \dots (3.10)$$

En la **Figura. 4-6** se puede observar el coeficiente de extinción en función de energía para las películas de CdS sin dopar y dopadas con diferentes cantidades del Ni. La película del CdS no dopada presenta el valor más alto de k , aproximadamente 0.5 eV para energías mayores al punto crítico (2.4 eV) similar a lo reportado por Park et. al. utilizando el mismo método de depósito [82]. Las películas dopadas presentan un valor de k de alrededor de 0.5 eV superando los 2.5 eV aproximadamente, además, k disminuye gradualmente al aumentar la longitud de onda o bien, a menor energía en las películas dopadas. Esto nos indica que, al

aumentar la longitud de onda, disminuyen las pérdidas por dispersión o absorbanza cuando las películas son dopadas.

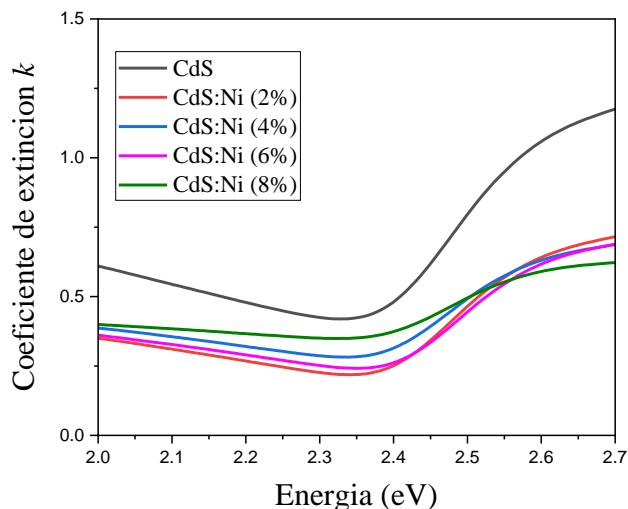


Figura 3-6 Coeficiente de extinción de las películas de CdS dopadas y no dopadas

3.1.3 Análisis de morfología: SEM

En la **Figura 3-7** se observan las micrografías de las películas delgadas de CdS depositadas sobre sustratos de vidrio tratadas térmicamente. En general, todas las películas son policristalinas y presentan una topografía compacta y uniforme. La película sin dopar exhibe una morfología densa compuesta por partículas irregulares, las cuales se vuelven más alargadas al incorporar Ni, adoptando una apariencia similar a granos de arroz. El tamaño de los cristalitas no supera los 100 nm, y en la muestra con 8 % de Ni se comienzan a observar pequeños aglomerados.

El método de depósito por baño químico permitió obtener películas homogéneas, de buena calidad y libres de orificios o grietas, gracias al ajuste de los parámetros para lograr una reacción lenta y controlada. La adherencia al sustrato fue adecuada, lo que dio como resultado un material estable y sin desprendimientos incluso después de múltiples lavados destinados a eliminar cualquier excedente.

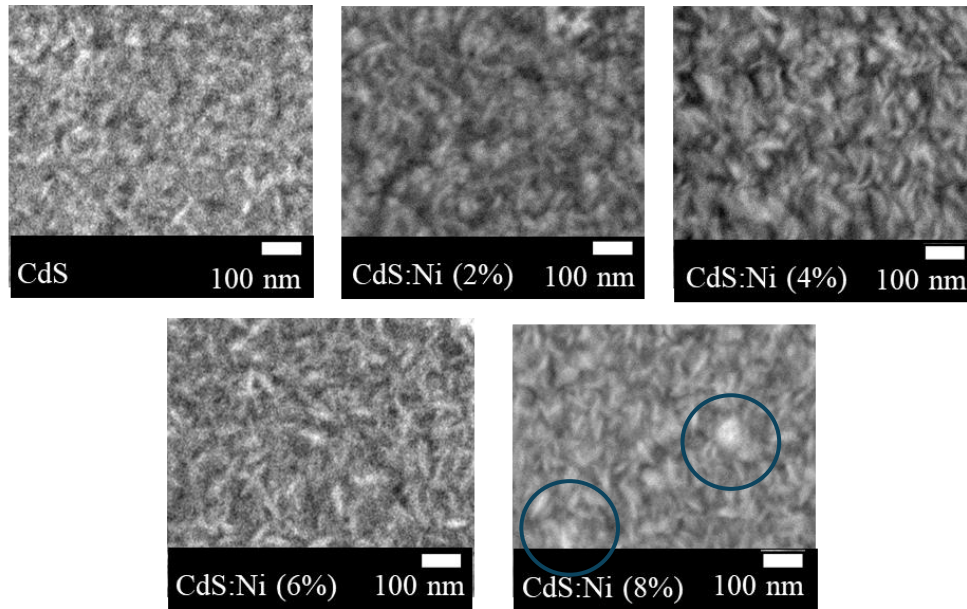


Figura 3-7 Micrografías de la película de CdS no dopada y películas dopadas con Ni.

3.1.4 Técnica avanzada de microscopía de fuerza atómica: Sonda Kelvin.

La microscopía de fuerza atómica conductiva (C-AFM; por sus siglas en Inglés) permite la detección simultánea de la morfología y la corriente con resolución en el rango de pA y nA. La configuración convencional de la técnica consiste en un AFM operando en modo contacto, equipado con una punta conductiva y un sistema de medición de corriente mientras se aplica un voltaje entre la muestra y la punta. Esta configuración hace que la punta conductiva funcione como un nanoelectrodo móvil, al mismo tiempo que detecta la corriente que fluye a través de la muestra y la morfología de la superficie. El escaneo de la superficie proporciona una visión directa de la conductividad a escala nanométrica. El mapeo de conductividad en materiales no conductores puede revelar trayectorias de conducción de tamaño nanométrico relacionadas con defectos extendidos, como los bordes de grano o las dislocaciones [74].

Se hicieron mediciones de AFM utilizando la prueba de sonda Kelvin para poder determinar el comportamiento eléctrico de las películas de CdS:Ni, para ello se depositó el material sobre un vidrio conductor transparente (FTO-TEC15), la técnica consiste en hacer un escaneo sobre la superficie del material midiendo la diferencia de potencial entre la punta del AFM y la muestra y así estimar el valor de la función trabajo mediante la Ecuación 3-11.

$$\text{CPD} = \frac{\phi_{\text{punta}} - \phi_{\text{muestra}}}{e} \dots(3-11)$$

Donde ϕ_{punta} y ϕ_{muestra} son valores de función de trabajo de la punta y de la muestra, respectivamente. Suponiendo que ϕ_{punta} se mantiene constante, un aumento en el CPD indica una disminución en función de trabajo de la muestra.

En la **Tabla 3** se resumen los valores de CPD y de función de trabajo para las películas de CdS sin dopar y dopadas con diferentes porcentajes de Ni. Se observa que los valores de CPD disminuyen y, consecuentemente, la función de trabajo de las películas de CdS aumenta al incrementar el porcentaje de Ni. El valor de la función de trabajo para el CdS sin dopar fue de 3.89 eV, aumentando hasta 4.144 eV en la película con 6 % de dopaje con Ni. Este cambio en la función de trabajo puede asociarse al efecto de Burstein-Moss lo que observamos en propiedades ópticas. El efecto (B-M) altera el nivel de energía de Fermi, lo que puede afectar indirectamente la función de trabajo de un semiconductor [84-85]. La función de trabajo es la energía requerida para extraer un electrón desde el nivel de Fermi hasta el vacío. Como se muestra en el análisis óptico, el borde de absorción se desplaza hacia energías mayores al incrementar el nivel de dopaje en CdS de 0 a 8 %. Esto implica que se necesitan fotones de mayor energía para excitar electrones hacia la banda de conducción, debido al aumento de la brecha de banda aparente ($E_g^{\text{aparente}} = E_g^{\text{real}} + \text{desplazamiento B-M}$). Por lo tanto, el número de electrones libres disponibles para emisión se verá alterado a una energía dada, aumentando así la función de trabajo.

Tabla 3. variación de la función trabajo del CdS dopado con Ni.

Muestra	CPD (V)	Función trabajo (eV)
CdS	1.109	3.980
CdS:Ni (2%)	0.867	4.132
CdS:Ni (4%)	0.873	4.126
CdS:Ni (6%)	0.855	4.140
CdS:Ni (8%)	1.044	3.955

Como se observa en la **Tabla 3**, los valores de la función de trabajo aumentan de 3.980 eV para el CdS sin dopar hasta 4.14 eV para la muestra con 6% de dopaje, y posteriormente disminuyen a 3.955 eV para el 8% de dopaje. Este comportamiento podría atribuirse a la transición hacia un régimen semiconductor degenerado o casi metálico a altos niveles de dopaje.

En la **Figura 3-8 a)** se presentan las micrografías de las películas en un área de 2x1 micras, se puede observar que existe una distribución del tamaño de grano para CdS pero se reducen con el 2% de dopaje, para luego incrementar a concentraciones de 4, 6 y 8. Por otro lado, la rugosidad disminuye ligeramente de 5 nm a 4 nm cuando el material es dopado, esta mínima reducción podría estar relacionado con el aumento de la transmitancia al reducir la dispersión óptica.

En el mapeo de conductividad eléctrica de las películas (**Figura 3-8 b)**, las zonas oscuras indican que la conductividad es baja o nula mientras que las manchas blancas representan mayor conducción eléctrica, la cual incrementa conforme aumenta la concentración de Ni.

Finalmente se hicieron mediciones I-V de las películas aplicando voltaje directo (línea azul) e inverso (línea roja) en un intervalo de -5 a 5 V y los resultados se presentan en la **Figura 3-8 c)**. Se observa que la película de CdS sin dopaje presentó corrientes del orden de cientos de picoamperios (~200 pA), las cuales aumentaron a ~ 400 y 600 pA para las concentraciones de 2% y 4% de Ni, y continuaron incrementándose, alcanzando valores del orden de miles de picoamperios (alrededor de 4000 y 5000 pA) para 6 % y 8 % de Ni respectivamente. Estos resultados confirman que el dopaje de las películas de CdS con el Ni favorece significativamente su conductividad eléctrica a temperatura ambiente, siendo la corriente máxima la registrada para la película con 6% de Ni [86-87].

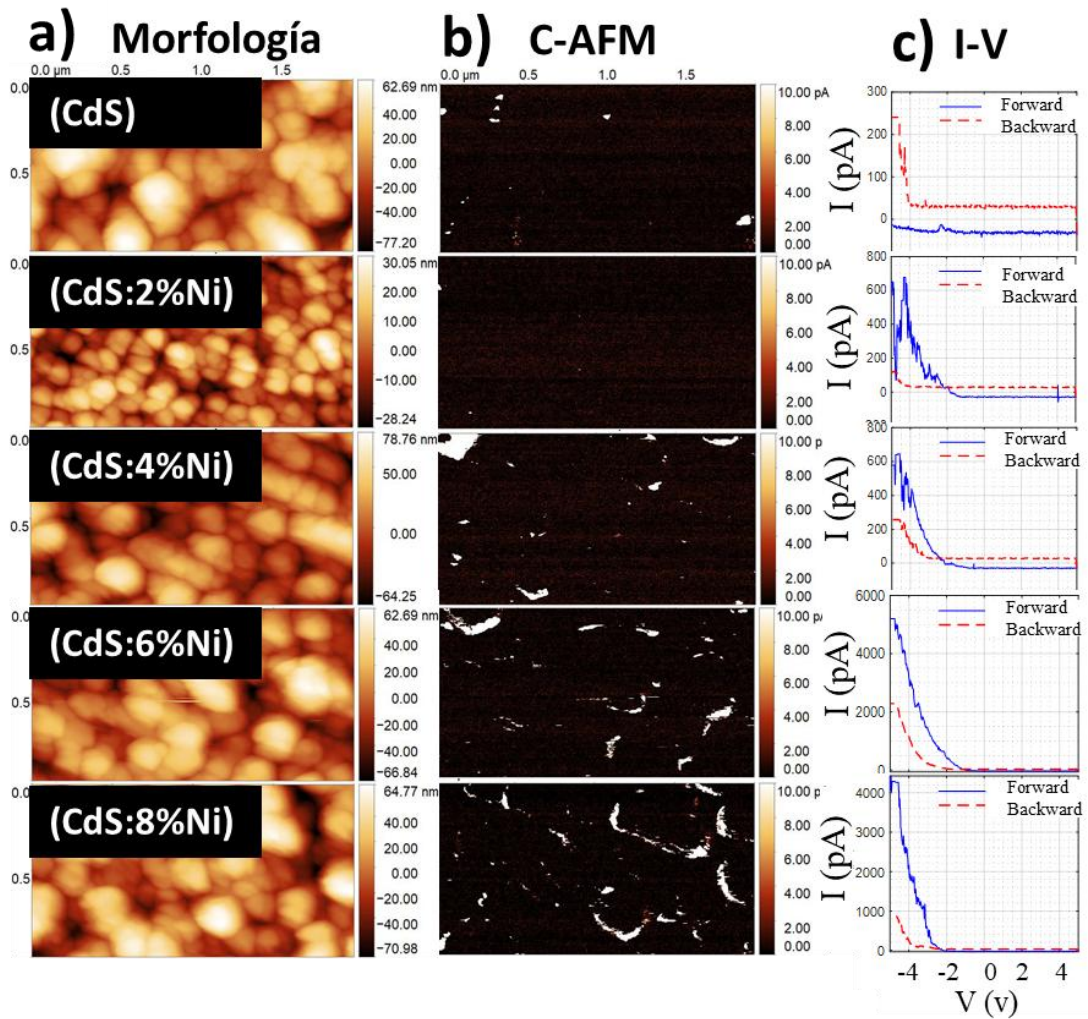


Figura 3-8 a) Morfología, b) mapeo de conductividad eléctrica, c) curvas de corriente contra voltaje.

3. 2. Caracterización de películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

3.2.1 DRX

El espectro de difracción de rayos X de la película de (CZTS) se muestra en la **Figura 3-9**. Se identifican tres picos bien definidos situados en 28.5° , 47.5° y 56.2° (marcados con puntos rojos), los cuales se atribuyen a los planos (112), (220) y (312), característicos de la fase kesterita ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) según la ficha correspondiente (JCPDS 26 0575). Por otro lado, existe la presencia de otras fases secundarias no deseadas que podrían estar asociadas al ternario

Cu₂SnS₃ o al compuesto binario ZnS (puntos verdes) formadas en el proceso de fabricación de acuerdo a los precursores utilizados.

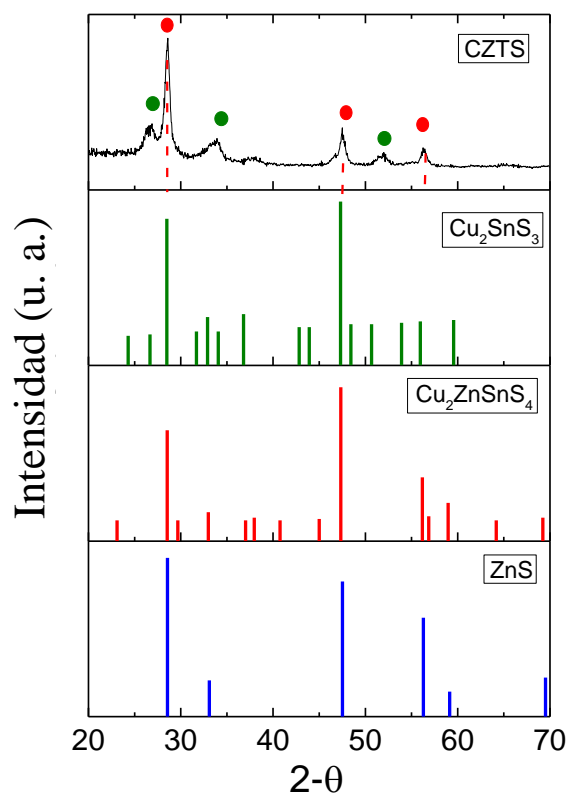


Figura 3-9 Espectro de difracción de rayos X de Cu₂ZnSnS₄.

3.2.2 Espectroscopia Raman

En ocasiones el análisis de difracción de rayos-X de este material no permite diferenciar entre la fase esperada (Kesterita) y alguna fase secundaria, por lo que la técnica de espectroscopía Raman es ideal para este estudio. La **Figura 3-10** muestra los picos de corrimiento Raman de las películas de CZTS que permite identificar las vibraciones características de la red cristalina de la kesterita.

La principal huella espectral del CZTS es el pico que se sitúa en 338 cm⁻¹ el cual representa el modo A₁ y surge de las vibraciones de átomos de azufre en la red de CZTS mientras los otros elementos permanecen estáticos. Los modos vibracionales más intensos que están localizados en 288 cm⁻¹ y 367 cm⁻¹ se asocian a vibraciones catiónicas de la fase kesterita.

La presencia del pico en 288 cm^{-1} indica una simetría correcta $I\bar{4}$ en la red cristalina y la alta calidad del material. Además, se puede identificar un pico bien definido en 304 cm^{-1} , el cual corresponde al tercer modo de simetría A de la fase kesterita del CZTS [88, 89]. Otros picos menos intensos en 264 y 367 cm^{-1} están relacionados con los modos vibracionales de simetría B y E respectivamente, los cuales se asocian con las vibraciones de los cationes [90]. Con esto podemos confirmar que la película está compuesta principalmente por la fase deseada de kesterita.

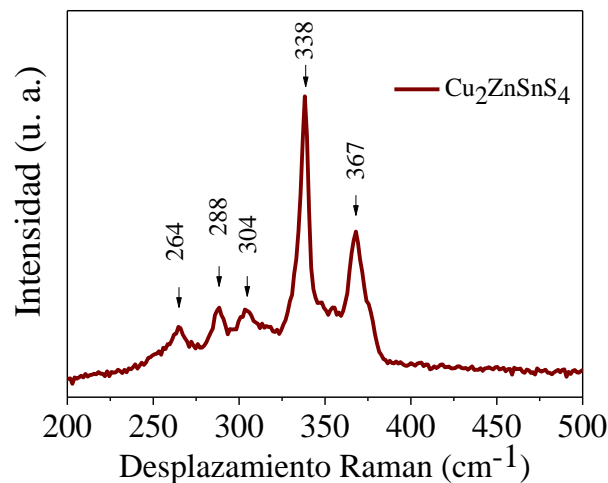


Figura 3-10 Espectro Raman de CZTS.

3.2.2 Espectroscopia UV-Vis

La película de CZTS tratada térmicamente a 450 °C en atmósfera de N_2 presentó un espesor de $0.6\text{ }\mu\text{m}$. En la Figura 3-11 a) se muestra el espectro de transmitancia en función de la longitud de onda, de 300 a 800 nm , donde se observa el borde de absorción alrededor de 800 nm . Además, aparece una segunda pendiente cerca de 600 nm , lo cual podría asociarse a una fase secundaria. El material presenta una alta absorbancia en la región visible.

Mediante la gráfica de Tauc (Figura 3-11 b) se estimó que la película posee un valor de banda prohibida de aproximadamente 1.51 eV lo cual coincide con el valor reportado por Ananthoju et al. El cual fue de 1.5 eV [91].

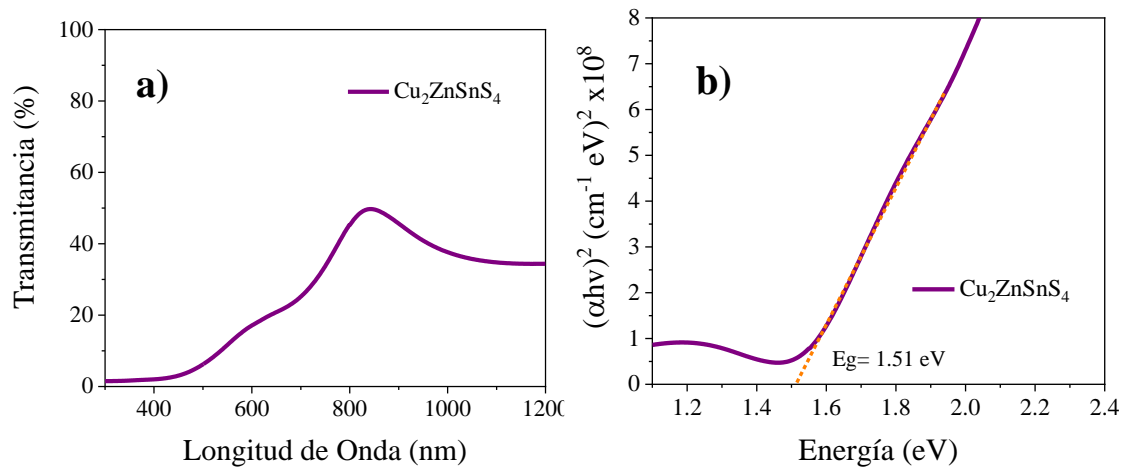


Figura 3-11 a) Espectro de Transmitancia, **b)** Grafico de Tauc para las películas de CZTS.

3.2.3 SEM

En la **Figura 3-12** se muestran la micrografía de la película de CZTS, la cual tiene una morfología rugosa, debido a que están formadas por granos pequeños interconectados. No se observan precipitados, pero si pequeñas cavidades posiblemente originados por la evaporación del solvente durante el tratamiento térmico.

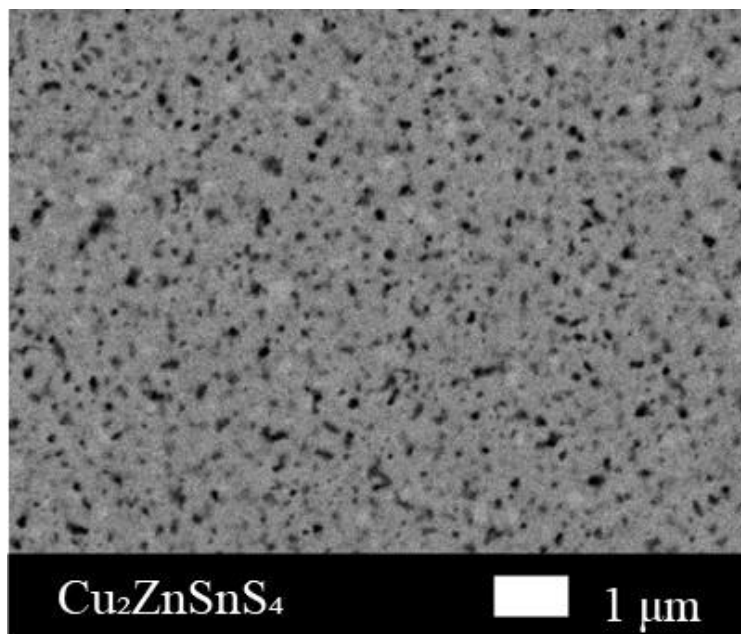


Figura 3-12 Micrografía de la película de CZTS depositada sobre vidrio y tratada térmicamente.

3.3 Caracterización de las celdas de Vidrio/FTO/TiO₂/CdS:Ni/ Cu₂ZnSnS₄/Grafito

A continuación, se muestran los resultados de las mediciones corriente contra voltaje para evaluar el desempeño de las celdas solares fabricadas con estructura *Vidrio/FTO/TiO₂/CdS:Ni/ Cu₂ZnSnS₄/Grafito* (denominada superstrate en inglés). En este tipo de apilamiento de capas, la película de CdS dopada con Ni se emplea como capa amortiguadora utilizando concentraciones de dopaje de 2, 4, 6 y 8 % en peso de Ni. Las pruebas fueron realizadas por triplicado presentando los datos promedio tanto en condiciones de oscuridad como bajo iluminación.

3.3.1 Caracterización *J-V* en condiciones de oscuridad

En la **Figura 3-13** se ilustran las curvas semilogarítmicas de las celdas con distintas concentraciones de Ni en la capa amortiguadora. Se utilizó el método de Rhoderik para estimar los parámetros de diodo ya que es un procedimiento muy utilizado debido a su sencillez para poder obtener características de las celdas con resultados confiables.

Basándose en la teoría de emisión termoiónica [92], la densidad de corriente del diodo se obtiene mediante la Ecuación (3-12)

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] \dots (3.12)$$

Donde:

J_0 = Densidad de corriente de saturación

k_B = Constante de Boltzmann

n = Factor de idealidad

q = carga eléctrica

V = Voltaje directo de polarización aplicado

T = Temperatura

J_0 se determina mediante:

$$J_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{k_B T}\right) \dots (3.13)$$

Donde:

A^* = Constante de Richardson

Φ_b = Energía potencial del diodo o barrera Schottky.

Para el semiconductor tipo n (CdS), los cálculos teóricos utilizan la relación $A^* = \frac{4\pi k_B^2 q m^*}{h^3}$ esto es igual a $30 \frac{A}{cm^2 k^2}$ considerando una masa efectiva de $m^* = 0.25m_0$ [93]. Para obtener la barrera tipo Schottky y el factor de idealidad, se graficaron la densidad de corriente en escala semilogarítmica contra voltaje como aparece en la **Figura 3-13**.

En la **Tabla 4** se resumen los resultados de corriente de saturación (J_0), factor de idealidad (n) y altura de la barrera (Φ_b) obtenidos por el método de Rhoderik. En general, los valores del factor de idealidad son elevados, lo que indica la presencia de una alta densidad de defectos o estados de trampa en la interfase, ya que se alejan significativamente del comportamiento esperado para un diodo ideal ($n \sim 1$). Estos defectos pueden estar asociados a dislocaciones, vacancias, impurezas o desajustes de red en la interface del semiconductor p-n, los cuales favorecen la recombinación de portadores en la zona de agotamiento.

No obstante, se observa una ligera disminución del factor de idealidad conforme aumenta la concentración de Ni, lo cual sugiere que el dopaje contribuye a mejorar parcialmente la calidad de la unión al reducir ciertos defectos o al favorecer una mejor alineación de bandas en la interfase CdS/CZTS. Esto podría estar relacionado con cambios en la densidad de portadores, la reducción de barreras locales o un mejor acomodo estructural inducido por el dopante.

Se determinó que la corriente de saturación reduce ligeramente hasta alcanzar un orden de 10^{-5} (A/cm²) para todas las películas dopadas asociadas a una alta tasa de recombinación de los portadores de carga. Además, la presencia de fases secundarias en la capa absorbente influye significativamente este valor.

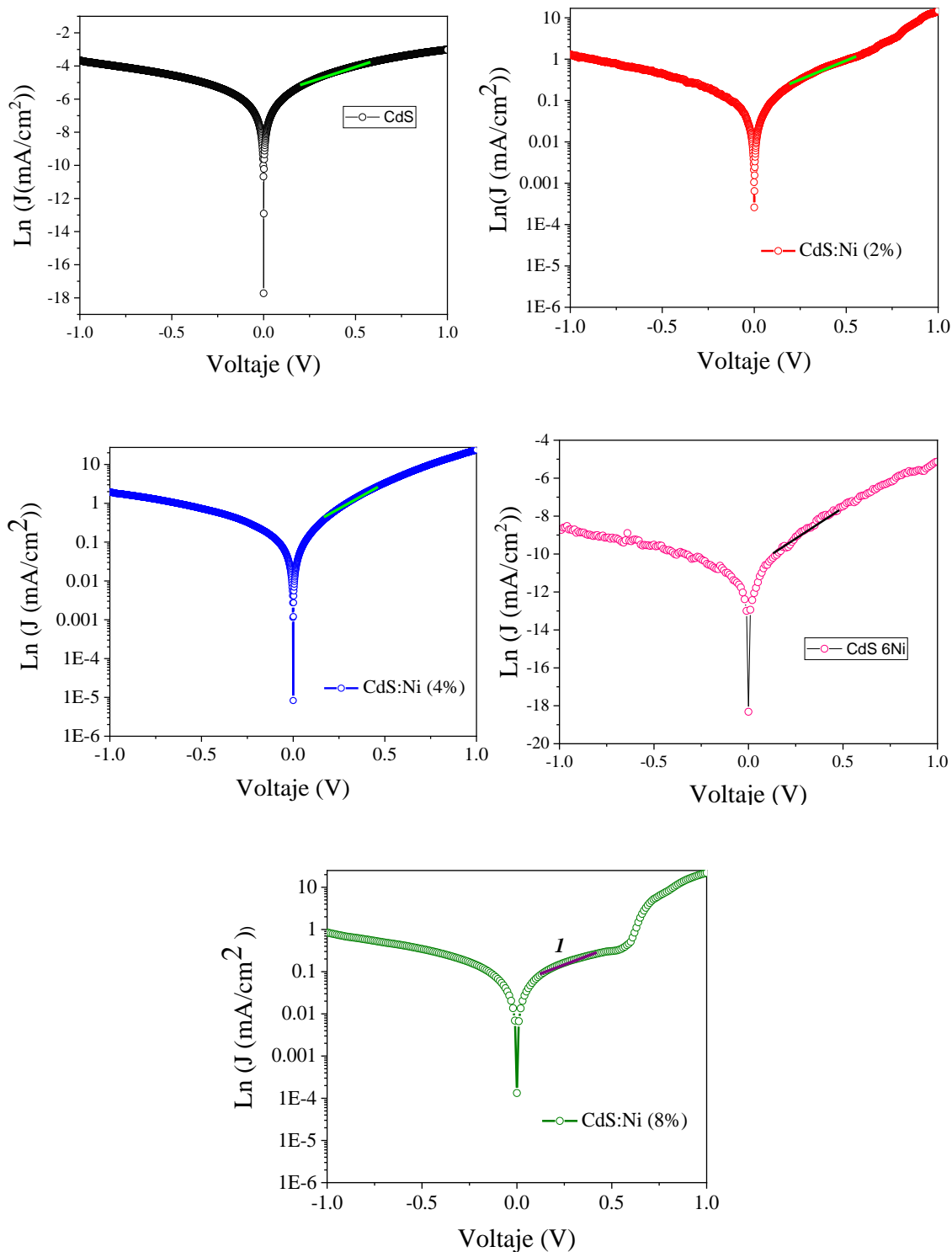


Figura 3-13 Curvas semi-logarítmicas de $\ln(J)$ vs $V(v)$ para la estimación del factor de idealidad, altura de la barrera y densidad de corriente de saturación.

Tabla 4. Resumen del cálculo de la corriente de saturación (J_0), factor de idealidad (n) y altura de la barrera (Φ_b) extraídas de las curvas semi-logarítmicas para las distintas celdas.

Concentración CdS:Ni	$J_0 \left(\frac{A}{cm^2} \right)$	n	$\Phi_b (eV)$
Ni 0%	1.71×10^{-3}	7.16	0.547
Ni 2%	6.70×10^{-5}	6.47	0.631
Ni 4%	9.23×10^{-5}	5.02	0.623
Ni 6%	1.31×10^{-5}	4.71	0.673
Ni 8%	5.77×10^{-5}	8.02	0.635

Aunque el método de Rhoderick es una técnica conveniente para extraer parámetros importantes de un diodo, no toma en cuenta la resistencia serie (R_s), la cual corresponde a la suma de la resistividad volumétrica de cada capa y la resistencia de contacto que conforman la heterounión. En un diodo Schottky con un valor alto de R_s , este parámetro no puede ser ignorado. Sin embargo, la presencia de una R_s elevada dificulta la determinación de la región lineal en la gráfica semilogarítmica J - V , particularmente a altos voltajes de polarización, lo que conduce a una gran inexactitud en los valores extraídos del factor de idealidad y de la altura de barrera Schottky. Para superar esta limitación, utilizamos el método de Cheung–Cheung para estimar la resistencia en serie del diodo (R_s), la altura de barrera (Φ_b) y el factor de idealidad [94].

Las expresiones (3.14), (3.15) y (3.16) son conocidas como las ecuaciones de Cheung [94, 95]:

$$\frac{dV}{d \ln(J)} = JR_s + n \left(\frac{k_B T}{q} \right) \quad \dots (3.14)$$

$$H(J) = V - \left(\frac{n k_B T}{q} \right) \ln \left(\frac{J}{A^* T^2} \right) \quad \dots (3.15)$$

$$H(J) = JR_s + n \phi_b \quad \dots (3.16)$$

En la **Figura 3-14** se observan las gráficas de la función de $H(J)$ contra J (Ecuación 3.16) para heteroestructuras de CdS:Ni/CZTS; la función $H(J)$ permite ajustar la ecuación del diodo mediante una función lineal cuya pendiente corresponde a R_S y la intersección con el eje y es igual a $n\phi_b$. Se puede observar que la altura de la barrera es elevada debido a que el contacto de grafito forma una barrera tipo Schottky con la capa absorbente. Los contactos de grafito tienen una función de trabajo alrededor de los 5 eV que es ligeramente menor que el CZTS (5.5 eV).

Se observa en la **Tabla 5** que la resistencia en serie (R_S) aumenta de $9.33 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ en el CdS sin dopar y alcanza su valor máximo de $33.8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ en el CdS dopado con 6% de Ni. Este incremento en la R_S podría estar relacionado con la disminución de la calidad cristalina de la película y con la reducción del tamaño de cristalito observada en el análisis de DRX. Al disminuir el tamaño de cristalito, se incrementa el número de fronteras de grano, lo que a su vez aumenta la dispersión de los portadores de carga. Como consecuencia, se reduce el transporte eficiente de portadores y aumenta la resistividad eléctrica, reflejándose en una mayor resistencia en serie [96].

La densidad de corriente de saturación (J_0) de las celdas utilizando la película de CdS fue de $3.01 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, valor que se redujo al incorporar Ni. Esta reducción podría estar asociada al ajuste de bandas; de manera similar, Willars-Rodriguez et al. señalan que un dopante que actúa como donador puede mejorar el desempeño de las celdas [97-98].

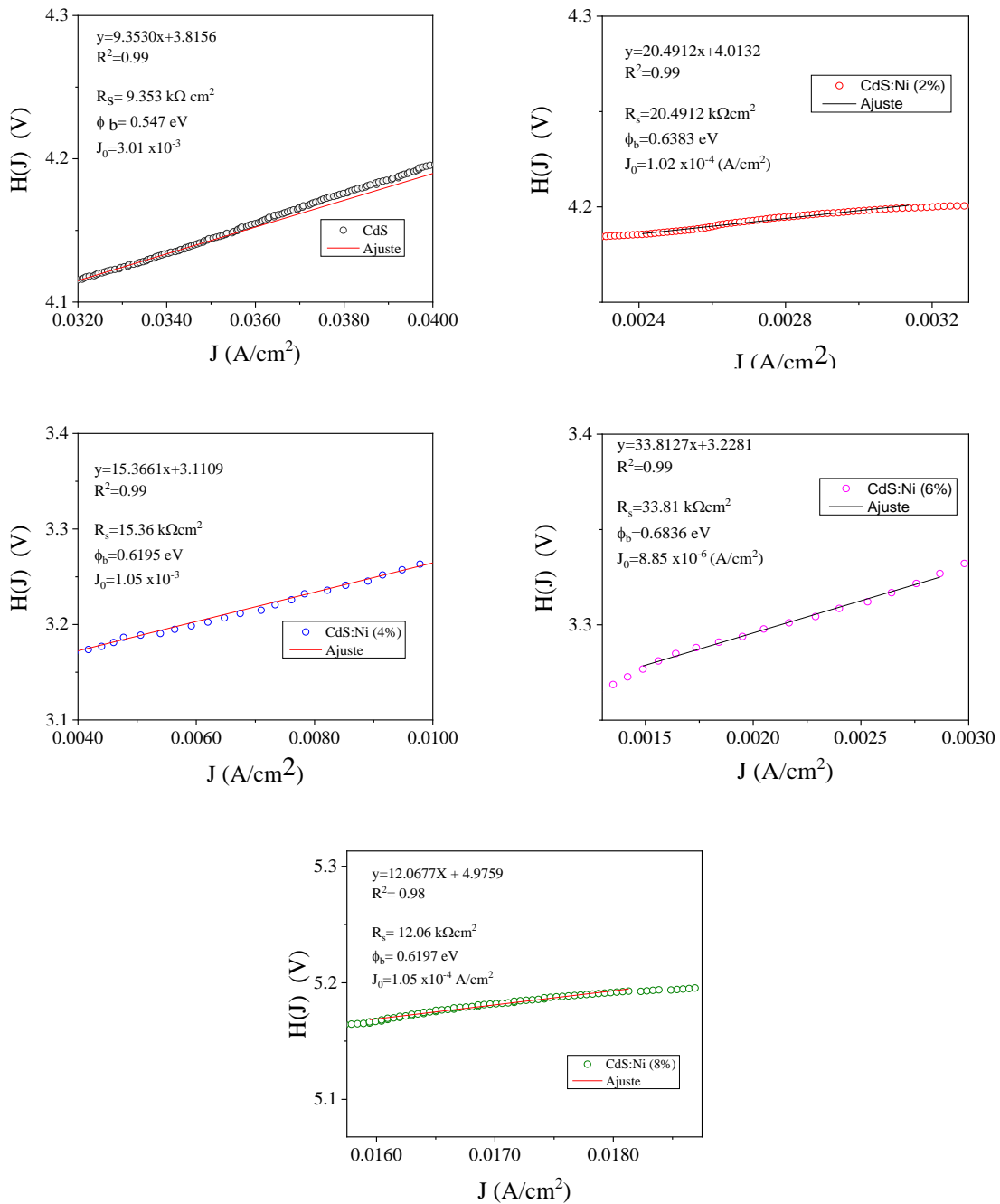


Figura 3-14 Graficas $H(J)$ VS J para la estimación de Resistencia en Serie, altura de la barrera, y densidad de corriente de saturación de las celdas con CdS:Ni (2,4,6 y 8%).

Tabla 5. Resumen del cálculo de resistencia en serie R_S , factor de idealidad n , altura de la barrera (Φ_b) Y corriente de saturación (J_0), extraídas de las gráficas H(J) VS J para las distintas celdas.

Concentración CdS:Ni	$R_S (k\Omega cm^2)$	n	$\Phi_b (eV)$	$J_0 \left(\frac{A}{cm^2}\right)$
Ni 0%	9.35	7.16	0.547	3.01×10^{-3}
Ni 2%	20.49	6.47	0.638	1.02×10^{-4}
Ni 4%	15.36	5.02	0.619	1.05×10^{-3}
Ni 6%	33.81	4.71	0.683	8.85×10^{-6}
Ni 8%	12.06	8.02	0.619	1.05×10^{-4}

3.3.2 Curvas de J-V bajo iluminación

En la **Figura 3-14** se presentan las curvas de densidad de corriente contra voltaje (J-V) utilizando polarización directa en un intervalo de -1V a 1V y los parámetros fotovoltaicos están listados en la **Tabla 6**. En general, se observa una mejora en valores de J_{SC} y V_{OC} al dopar las películas de CdS con Ni. Para la celda solar basado en CdS sin dopar se obtuvo un $J_{SC} = 0.749 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 0.050 \text{ V}$, $FF = 24.37\%$ y eficiencia ($\eta = 0.009\%$). Esta baja eficiencia se atribuye al bajo factor de llenado, el cual podría estar relacionado con la mayor rugosidad superficial de las películas delgadas de CdS depositadas por baño químico, como se ha reportado previamente [99].

El dispositivo con CdS dopado con 6% de Ni muestra un desempeño fotovoltaico significativamente mejor, con un J_{sc} de $1.885 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, V_{oc} de 0.173 V , FF de 25.5% y una eficiencia total de 0.05% . La notable mejora en el J_{sc} observada en el dispositivo de aproximadamente 2.5 veces mayor que la de CdS no dopado, se atribuye a la incorporación de átomos de Ni en el CdS, lo que facilita una transferencia de carga más eficiente en la interfaz al disminuir la tasa de recombinación de carga. Además, varios factores contribuyen a la mejora en el valor de eficiencia del dispositivo con base en CdS:Ni 6%: (i) La películas de CdS:Ni 6% presenta una transmitancia notablemente mayor en comparación con CdS sin dopar, lo que permite que la luz atravesase con mayor eficiencia hacia la interfaz y se generen más pares electrón hueco. (ii) El dopaje con Ni podría mejorar el transporte de portadores de

carga y/o las propiedades de la interfaz, contribuyendo a un mejor rendimiento del dispositivo. (iii) el dopaje con Ni aumento el valor de banda prohibida lo que provoca un desplazamiento hacia arriba de la banda de conducción del CdS, logrando un mejor acoplamiento con la banda de conducción de la CZTS. Estos resultados coinciden con trabajos elaborados previamente, en los que se reporta que el dopaje con Ni mejora la eficiencia de las celdas solares al aumentar la transmitancia óptica y ajustando la banda prohibida [100].

Por otro lado, la eficiencia global de todas las celdas fue inferior a lo esperado ya que se había previsto un valor cercano a 0.17 % para la estructura de la celda tipo vidrio/FTO/TiO₂/CdS/CZTS/grafito [101]. Los bajos voltajes del V_{oc} registrados (menores a 0.2 V) sugieren que existe una alta tasa de recombinación, atribuible a la falta de optimización en la interfaz de la unión p-n, la presencia de defectos, sin mencionar que las fases secundarias de la capa absorbente p generan trampas para los portadores de carga promoviendo su recombinación.

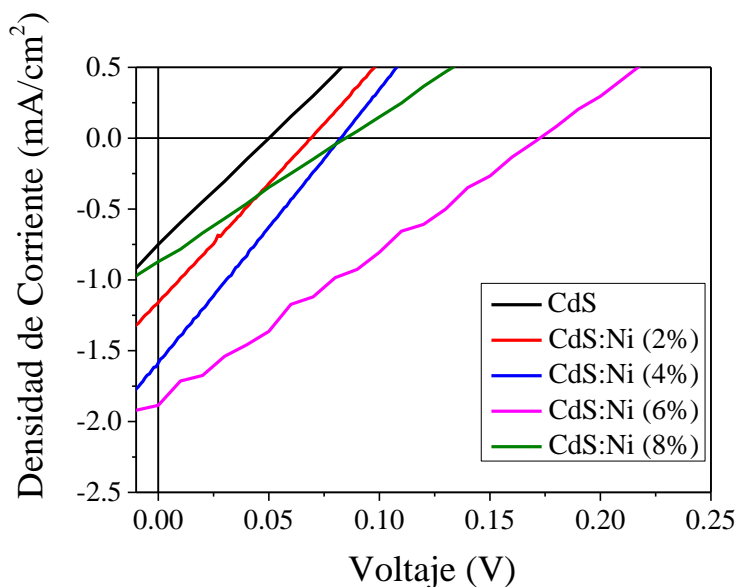


Figura 3-15 Curvas Corriente-Voltaje de las celdas usando CdS con diferentes concentraciones de Ni (2, 4, 6 y 8% de Ni)

Tabla 6. Parámetros fotovoltaicos de las celdas bajo condiciones estándar de iluminación.

Concentración CdS:Ni	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	Eficiencia η [%]
Ni (0%)	0.050	0.749	24.37	0.009
Ni (2%)	0.069	1.160	25.24	0.020
Ni (4%)	0.082	1.585	25.56	0.033
Ni (6%)	0.173	1.885	25.55	0.051
Ni (8%)	0.085	0.871	24.98	0.018

Conclusiones

- Se sintetizaron exitosamente películas delgadas de CdS dopadas con diferentes concentraciones de Ni mediante el método de depósito en baño químico, obteniéndose películas de buena calidad superficial y adherencia adecuada al sustrato.
- Los análisis estructurales por difracción de rayos X (DRX) confirmaron la formación de la fase hexagonal tanto en las películas puras de CdS como en las dopadas con Ni. Se observó un corrimiento de los picos principales hacia mayores ángulos de Bragg conforme aumentó la concentración del dopante, indicando una sustitución parcial de iones Cd^{2+} por Ni^{2+} en la red cristalina.
- El análisis óptico mostró que el dopaje con Ni incrementa la transmitancia en la región visible y provoca un desplazamiento del borde de absorción hacia menor longitud de onda, con un aumento de la banda prohibida de 2.57 eV a 2.88 eV. Además, la energía de Urbach aumentó ligeramente con la concentración de Ni, lo que sugiere una mayor densidad de estados localizados dentro de la banda prohibida.
- Las mediciones realizadas mediante microscopía de fuerza atómica en modo Kelvin (KPFM) evidenciaron un aumento gradual en la conductividad eléctrica con el incremento del contenido de Ni. De igual forma, la función de trabajo de las películas dopadas se incrementó, lo cual está asociado al ensanchamiento de la banda prohibida.
- Se fabricaron las heterouniones utilizando $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tipo p como capa absorbente y CdS tipo n como capa amortiguadora. Los dispositivos que incorporaron CdS dopado con Ni presentaron una mejora en la eficiencia de conversión, alcanzando un valor máximo de 0.051% para la celda con 6% de Ni.
- La eficiencia máxima obtenida en las celdas con CdS dopado al 6% se atribuye a un menor factor de idealidad y a una menor corriente de saturación, parámetros que reflejan una reducción en la tasa de recombinación de portadores.
- En conjunto, el dopaje con Ni mejoró la conductividad eléctrica y la transmitancia óptica de las películas de CdS, contribuyendo a un mejor acoplamiento con la capa de CZTS. Aunque las eficiencias alcanzadas son relativamente bajas, los resultados demuestran una

tendencia favorable y aportan información valiosa sobre el efecto del dopaje con Ni en las propiedades optoelectrónicas del CdS, cumpliendo con los objetivos planteados en este trabajo.

Anexos

A1. Películas de TiO₂

Las películas de TiO₂ como capa bloqueadora de huecos cuyo espesor de 100 nm aproximadamente fueron caracterizadas, y continuación se presentan sus propiedades ópticas y estructurales.

A1.1 Espectroscopia UV-Vis

En la **Fig. 3-1** se presenta el espectro de transmitancia en función de la longitud de onda (de 300 a 1200 nm) de la película TiO₂. Se puede apreciar que la película mantiene valores altos de transmitancia en el rango visible, además se observa un borde de absorción entre los 300 y 400 nm. A partir del grafico de Tauc se estimó que el valor de la banda prohibida es de 3.21 eV.

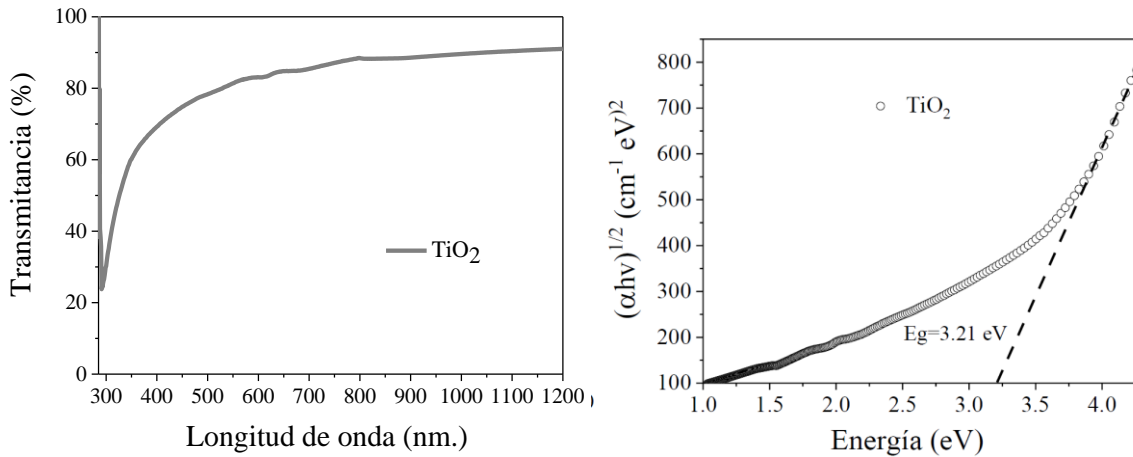


Fig. 3.1 Espectro de Transmitancia y grafico de Tauc de la película de TiO₂ tratada a 450°C.

A1.2 Espectroscopia Raman

El espectro de desplazamiento Raman de las películas de TiO₂ tratadas térmicamente a 450°C se observa en la **Fig. 3.2** y se logra apreciar un pico intenso en 143.8cm⁻¹ muy característico de la fase anatasa, de igual forma los picos situados en 394.6 cm⁻¹, 516.8cm⁻¹ y 637cm⁻¹ corresponden a modos vibracionales de la misma fase [101, 102].

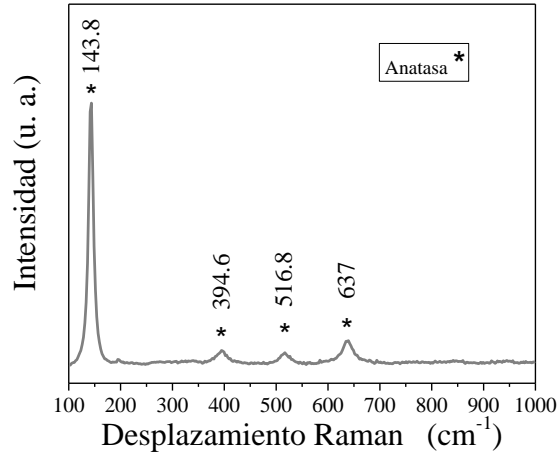


Fig. 3.2 Espectro Raman de la película delgada de TiO₂.

A2. Contactos de grafito

Se optó por el uso de contactos de grafito debido a que tiene una excelente conductividad similar a la plata, facilidad de aplicación y una función trabajo menor que CZTS.

Se colocaron contactos circulares de grafito con un diámetro de 0.5 cm sobre el sustrato de vidrio conductor FTO para medir los cambios en la resistencia. La resistencia registrada del sustrato conductor por un multímetro fue de $15 \pm 1 \Omega$, valor prácticamente igual como lo indica el fabricante.

Al depositar inicialmente 5 capas, la resistencia medida era relativamente alta (de entre 40 y 50 Ω). Después de aplicar el tratamiento térmico sobre una placa caliente a 150°C, la resistencia disminuyó a valores de 30-40 Ω . Con la adición del segundo set de 5 capas la resistencia continuó reduciéndose. El valor más bajo se obtuvo al depositar un total de 15 capas (3 series de 5) obteniendo resistencias de 17 a 20 Ω . Se observó que, al superar las 15 capas, el material tiende a desprenderse y el aglomerante se carboniza.

Referencias

- [1] Energy Information Administration, U. (2016). International Energy Outlook 2016-2040.
- [2] Soeder, D. J., (2020). Fracking and the Environment: A Scientific Assessment of Environmental Risks from Hydraulic Fracturing and Fossil Fuels, Springer International Publishing.
- [3] Perera F., & Nadeau, K., (2022). Climate Change, Fossil-Fuel Pollution, and Children's Health. *New England Journal of Medicine*, 386(24), 2303–2314.
- [4] Johnsson F., Kjärstad, J., & Rootzén, J., (2019). The threat to climate change mitigation posed by the abundance of fossil fuels. *Climate Policy*, 19(2), 258–274.
- [5] Global Energy Review, (2025), International Energy Agency.
- [6] Daryl R. M., (2013), Solar Radiation, Energy And the Environment Practical Modeling for Renewable Energy Applications, Series Editor.
- [7] Ebhota W. S., & Jen, T. C. (2020). Fossil Fuels Environmental Challenges and the Role of Solar Photovoltaic Technology Advances in Fast Tracking Hybrid Renewable Energy System. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology*, 7(1), 97–117.
- [8] Bai B., Wang, Z., & Chen, J. (2024). Shaping the solar future: An analysis of policy evolution, prospects and implications in China's photovoltaic industry. *Energy Strategy Reviews*, 54.
- [9] Manju S., & Sagar, N., (2017). Progressing towards the development of sustainable energy: A critical review on the current status, applications, developmental barriers and prospects of solar photovoltaic systems in India. In *Renewable and Sustainable Energy Review* 70, 298–313.
- [10] Renewables 2017 Global Status Report, REN21, 2017.
- [11] Green M. A., Dunlop, E. D., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Kopidakis, N., & Hao, X. (2021). Solar cell efficiency tables (Version 58). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 29(7), 657–667.

- [12] Keppner, H., Wyrsh, N., Torres, P., Shah A., Tscharne R. (1999) Photovoltaic technology: the case for thin-film solar cells science, 285.5428, 692-698.
- [13] Lee, T. D., & Ebong, A. U. (2017). A review of thin film solar cell technologies and challenges. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1286–1297.
- [14] Dyndał, K., Sanetra, J., & Marszalek, K. W. (2021). Study of the second-generation of CdTe and CIGS thin film PV modules under natural sunlight conditions. *Renewable Energy and Power Quality Journal*, 19, 379–384.
- [15] Maalouf, A., Okoroafor, T., Jehl, Z., Babu, V., & Resalati, S. (2023). A comprehensive review on life cycle assessment of commercial and emerging thin-film solar cell systems. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 186.
- [16] Nagaraja, M. R., Biswas, W. K., & Selvan, C. P. (2025). Advancements and challenges in solar photovoltaic technologies: enhancing technical performance for sustainable clean energy – A review. In *Solar Energy Advances*, 5.
- [17] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency>
- [18] Ali, A. O., Elgohr, A. T., El-Mahdy, M. H., Zohir, H. M., Emam, A. Z., Mostafa, M. G., Al-Razgan, M., Kasem, H. M., & Elhadidy, M. S. (2025). Advancements in photovoltaic technology: A comprehensive review of recent advances and future prospects. In *Energy Conversion and Management*: 26.
- [19] Solar buy (2024) Paneles solares de película delgada CIGS: una guía detallada: estado del mercado: <https://solarbuy.com/es/solar-101/cigs-thin-film-solar-panels/>.
- [20] Meagley R., McIntosh C. (2025) Cadmium Telluride Photovoltaics Perspective Paper, U.S Department of Energy.
- [21] Keller, J., Kiselman, K., Donzel-Gargand, O., Martin, N. M., Babucci, M., Lundberg, O., Wallin, E., Stolt, L., & Edoff, M. (2024). High-concentration silver alloying and steep back-contact gallium grading enabling copper indium gallium selenide solar cell with 23.6% efficiency. *Nature Energy*, 9(4), 467–478.

- [22] Murugesan, R.; Sivakumar, S.; Karthik, K.; Anandan, P.; Haris, M. (2019) Effect of Mg/Co on the properties of CdS thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Curr. Appl. Phys.* 19, 1136– 1144.
- [23] Ruiz-Ortega, R. C., Esquivel-Mendez, L. A., Gonzalez-Trujillo, M. A., Hernandez-Vasquez, C., Matsumoto, Y., & Albor-Aguilera, M. de L. (2023). Comprehensive Analysis of CdS Ultrathin Films Modified by the Substrate Position inside the Reactor Container Using the CBD Technique. *ACS Omega*, 8(35), 31725–31737.
- [24] Amou, M. A., Hartiti, B., Ziti, A., Konan, F. K., Batan, A., Labrim, H., Abdellah, L., Aka, B., & thevenin, P. (2024). Deposition of thin layers of CZTS by sol-gel route via spin-coating. *Materials Today: Proceedings*.
- [25] Neamen D. A., (2012), *Semiconductor Physics and Devices*, (4^a ed).
- [26] Cardona M. Peter Y. Yu, (2010), *Fundamentals of Semiconductors*, Springer, (4^a ed).
- [27] Size, M., Lee M. K. (2006) *Physiscs of Semiconductor Devices* (3^a ed).
- [28] FONASH, S. 2010. *Solar Cell Device Physics*, Elsevier.
- [29] Repins, I., Contreras M. A., Egaas B. (2008) 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor, *Progress in photovoltaics*.
- [30] Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Satoru Yamada, (2008) Enhanced Conversion Efficiencies of Cu₂ZnSnS₄-Based Thin Film Solar Cells by Using Preferential Etching Technique, *Applied Physics Express*.
- [31] Sivasankar, S. M., Amorim, C. de O., & Cunha, A. F. da. (2025). Progress in Thin-Film Photovoltaics: A Review of Key Strategies to Enhance the Efficiency of CIGS, CdTe, and CZTSSe Solar Cells. In *Journal of Composites Science*, 9 (3).
- [32] <https://www.firstsolar.com/>.
- [33] Li, J., Sun, K., Yuan, X., Huang, J., Green, M. A., & Hao, X. (2023). Emergence of flexible kesterite solar cells: progress and perspectives. *Npj Flexible Electronics*, 7(16).

- [34] Martin A. Green, Ewan D. Dunlop, Masahiro Yoshita, 2024 Solar cell efficiency tables Progress in photovoltaics, 64(1) 425-438.
- [35] Mane S. H. (2023) Growth and Characterization of CdS thin films by Chemical Bath Deposition, Energy and Environment Focus 7(3): 270-274.
- [36] Brooke. J. Connel A. (1840) Der Greenockit ein neues Mineral Annalen der Physik und Chemie, 127, 274-275.
- [37] Traill, R.J. and R.W. Boyle (1955) Hawleyite, isometric cadmium sulfide, a new mineral. Amer. Mineral., 40, 555–559.
- [38] Cleg B., (2013), Sulfuro de cadmio, Royal Society of Chemistry: <https://www.chemistryworld.com/podcasts/cadmium-sulfide/6110.article>.
- [39] Wenpin P. Shen & Hoi S. Kwok (1994) Highly Doped P-Type and N-Type ZnS, ZnSe, CdS and CdSe Thin Films Growth by Pulsed Laser Deposition.
- [40] Ismail, W., Ibrahim, G. (2023) Advancement of Physical and Photoelectrochemical Properties of Nanostructured CdS Thin Films toward Optoelectronic Applications, Nanomaterials (Basel) 13, 1764.
- [41] Pope, C. H. (1906). Solar Heat, It's Practical Applications, second edition. Boston, MA:
- [42] Butti, K., Perlin, J. 1980. Golden Thread: Twentyfive Hundred Years of Solar Architecture and Technology. Palo Alto, CA.
- [43] Solar pv expo (2022): <https://www.pvresources.com/en/introduction/history.php>.
- [44] Hodes, G. (2022) Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films, 1st Editio, Boca Raton.
- [45] Institute of Energy Conversion 2023.
- [46] Wu, X., Keane, J.C. (2001) 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich Germany.

- [47] Yuan-Sheng, T. (1978) Process for manufacturing a thin-film CdS/CdTe photovoltaic cell having enhanced conversion efficiency and photovoltaic cell produced by this process, EP0006025A1 European Patent Office.
- [48] Liu, F., Lai, Y., Liu, J., Wang, B., Kuang, S., Zhang, Z., Li, J., & Liu, Y. (2010). Characterization of chemical bath deposited CdS thin films at different deposition temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 493(1–2), 305–308.
- [49] Hariech, S., Aida, M. S., Bougdira J. (2018) Cadmium sulfide thin films growth by chemical bath deposition. *Journal of semiconductors*, 39, 3,5.
- [50] Mahmood, W., Ali, J., Zahid, I., Thomas, A., & ul Haq, A. (2018). Optical and electrical studies of CdS thin films with thickness variation. *Optik*, 158, 1558–1566.
- [51] Hiie, J., Dedova, T. (2006) Comparative study of nano-structured CdS thin films prepared by CBD and spray pyrolysis: Annealing effect *Thin Solid Films*, 511, 443-447.
- [52] Deka, K., & Kalita, M. P. C. (2018). Structural phase-controlled transition metal (Fe, Co, Ni, Mn) doping in CdS nanocrystals and their optical, magnetic and photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 757, 209–220.
- [53] Shaban, M., Mustafa, M. (2016) Structural, optical, and photocatalytic properties of the spray deposited nanoporous CdS thin films; influence of copper doping, annealing, and deposition parameters, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 56, 329-343.
- [54] Yilmaz, S., Atasoy, Y., Tomakin, M., & Bacaksiz, E. (2015). Comparative studies of CdS, CdS:Al, CdS:Na and CdS:(Al-Na) thin films prepared by spray pyrolysis. *Superlattices and Microstructures*, 88, 299–307.
- [55] Haunsbhavi, K., Barthwal, S., Shivaramu, N. J., Shetty, H., Alagarasan, D., AlFaify, S., Shkir, M., Murahari, P., & Angadi, B. (2024). Effect of doping (Sn and In) on CdS thin films for ammonia sensing at room temperature. *Sensors and Actuators A: Physical*, 376.
- [56] Sivaraman, T., Balu, A. R., & Nagarethinam, V. S. (2014). Effect of magnesium incorporation on the structural, morphological, optical and electrical properties of CdS thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27, 915–923.

- [57] Murugesan, R. , S. Sivakumar (2016) Effect of Mg/Co on the properties of CdS thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Current Applied Physics*, 19, 1136-1144.
- [58] Chandramohan, S., Strache, T., Sarangi, S. N., Sathyamoorthy, R., & Som, T. (2010). Influence of implantation induced Ni-doping on structural, optical, and morphological properties of nanocrystalline CdS thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 171(1–3), 16–19.
- [59] Firdous, A., Singh, D., & Ahmad, M. M. (2013). Electrical and optical studies of pure and Ni-doped CdS quantum dots. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 3(1), 13–18.
- [60] Padavi, R. S., Khairnar, S. D., & Shrivastava, V. S. (2025). Synthesis and characterization of CdS and Ni-CdS thin films: An overview of photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Iranian Journal of Catalysis*, 15(1), 152509–152510.
- [61] Qader, K. Y., Hadi, E. H., Habubi, N. F., Chiad, S. S., Jadan, M., & Addasi, J. S. (2021). Effects of ni-doping on the characterization of nanostructured cds thin films. *International Journal of Thin Film Science and Technology*, 10(1), 41–44.
- [62] Patra, P., Kumar, R., Kumar, C., Pandey, K., Samli, & Kumar Mahato, P. (2023). Exploration of impact of thermal condition on microstructural-optical- electrical properties of Ni doped CdS thin films. *Materials Today: Proceedings*.
- [63] Kong, S. M., Xiao, Y., Kim, E. H., & Chung, C. W. (2011). Growth mechanism of cds nanofilms prepared by chemical bath deposition. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(7), 6287–6292.
- [64] He, M., Yan, C., Li, J., Suryawanshi, M. P., Kim, J., Green, M. A., & Hao, X. (2021). Kesterite Solar Cells: Insights into Current Strategies and Challenges. *Advanced Science*, 8(9).
- [65] Kannan, P. K., & Anandkumar, M. (2023). A theoretical investigation to boost the efficiency of CZTS solar cells using SCAPS-1D. *Optik*, 288.
- [66] UNSW Sydney (2025) Extraido de: <https://www.unsw.edu.au/newsroom/news/2025/01/World-record-photovoltaic-efficiency-achieved-kesterite-solar-cell>.

- [67] Amrillah, T. (2023). Enhancing the value of environment-friendly CZTS compound for next generation photovoltaic device: A review. In *Solar Energy* (Vol. 263). Elsevier Ltd.
- [68] Jothi, S., Ganesh, R. C., Muthukumaran, S., Rathiha, S. K., & Seenivasan, R. K. (2022). Enhanced Photo-Catalytic and Antibacterial Properties of Ni-Doped Cd_{0.9}Zn_{0.1}S Nanostructures. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32(1), 297–310.
- [69] Doğan, V., Yılmaz, S., Tomakin, M., Törel, S. B., Polat, & Bacaksız, E. (2024). Improving photovoltaic characteristics of CdS-based hybrid solar cells through Mn incorporation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 453.
- [70] Tajima, S., Umehara, M. (2016) Cu₂ZnSnS₄ photovoltaic cell with improved efficiency fabricated by high-temperature annealing after CdS buffer-layer deposition, *Progress in photovoltaics*, 25, 14,22.
- [71] Hong, C. W., Shin S, W. (2017) Chemically Deposited CdS Buffer/Kesterite Cu₂ZnSnS₄ Solar Cells: Relationship between CdS Thickness and Device Performance, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 42.
- [72] Park, H., Hwang, Y. H., & Bae, B. S. (2013). Sol-gel processed Cu₂ZnSnS₄ thin films for a photovoltaic absorber layer without sulfurization. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 65(1), 23–27.
- [73] Mora Herrera D. (2022) Desarrollo y caracterización de películas delgadas de Cu₂ZnSnZ₄ y Cu₂ZnSn_{1-x}GexS₄ para su aplicación en celdas fotovoltaicas, Tesis de doctorado, Instituto de Física Ing. Luis Rivera terrazas – BUAP.
- [74] Cruz-Gómez, J., García-Alvarado, G. I., Pal, M., Mayén-Hernández, S. A., De Moure-Flores, F., Sosa-Domínguez, A., Aruna-Devi, R., Santos-Cruz, J. Performance efficiency of an organic solar cell FTO:PTB7:PC70BM free of ITO and its degradation, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics* 247 167961 (2021).
- [75] Melchor-Robles, J. A., Nieto-Zepeda, K. E., Vázquez-Barragán, N. E., Arreguín-Campos, M., Rodríguez-Rosales, K., Cruz-Gómez, J., Guillén-Cervantes, A., Santos-Cruz, J., Olvera, M. de la L., Contreras-Puente, G., & Moure-Flores, F. de. (2024). Characterization

of CdS/CdTe Ultrathin-Film Solar Cells with Different CdS Thin-Film Thicknesses Obtained by RF Sputtering. *Coatings*, 14(4).

[76] Kumar, C., Kashyap, V., Shrivastav, M., Guzman, F., Singh, D. P., & Saxena, K. (2023). In-depth opto-electrical analysis of Ni:CdS film towards the performance as Ag/Ni:CdS/FTO Schottky diode. *Optical Materials*, 143.

[77] Askeland, D.R., Wright, W.J. (2017). *Ciencia e ingeniera de Materiales (7^a ed.)*. Cengage Learning.

[78] Kumar, S., Kumar, S., Jain, S., & Verma, N. K. (2012). Magnetic and structural characterization of transition metal co-doped CdS nanoparticles. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 2(2), 127–131.

[79] Sharma, B., Lalwani, R., Das, R., & Raghuwanshi, D. S. (2021). A systematic investigation on structural and optical properties of sol–gel spin coating fabricated CdS nanocrystalline thin films: effect of Ni doping. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(15), 20903–20911.

[80] Ahad, A., Podder, J., Rahman, F., & Narayan Das, H. (2023). Effect of Nickel doping on the Structural, Optical, and electrical properties of titanium dioxide thin films for the application of sensing devices. *Results in Optics*, 13.

[81] Gahlawat, S., Singh, J., Yadav, A. K., & Ingole, P. P. (2019). Exploring Burstein-Moss type effects in nickel doped hematite dendrite nanostructures for enhanced photo-electrochemical water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(36), 20463–20477.

[82] Park, W. D. (2012). Optical constants and dispersion parameters of CdS thin film prepared by chemical bath deposition. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 13(4), 196–199.

[83] Okada, M., Yamada, T., & Okigawa, Y. (2025). Metal-induced Work Function Modulation of Single-layer Graphene Characterized by Kelvin Probe Force Microscopy and Raman Spectroscopy. *E-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 23(2), 108–112.

- [84] Klein, A., Körber, C., Wachau, A., Säuberlich, F., Gassenbauer, Y., Harvey, S. P., Proffit, D. E., & Mason, T. O. (2010). Transparent conducting oxides for photovoltaics: Manipulation of fermi level, work function and energy band alignment. *Materials*, 3(11), 4892–4914.
- [85] Papadimitriou, D. N. (2022). Engineering of Optical and Electrical Properties of Electrodeposited Highly Doped Al:ZnO and In:ZnO for Cost-Effective Photovoltaic Device Technology. *Micromachines*, 13(11).
- [86] Firdous, A., Singh, D., & Ahmad, M. M. (2013). Electrical and optical studies of pure and Ni-doped CdS quantum dots. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 3(1), 13–18.
- [87] Patidar, M. M., Ajay, A., Wala, A. D., N, K., Panda, R., Gangrade, M., Nath, R., & Ganesan, V. (2014). Study of photoconductivity in Ni doped CdS thin films prepared by spray pyrolysis technique. *AIP Conference Proceedings*, 1591, 933–934.
- [88] Prashant R. Ghediya, Tapas K. Chaudhuri, Dhaval Vankhade, (2016) Electrical conduction of CZTS films in dark and under light from molecular solution ink, *Journal of Alloys and Compounds*, 685, 498-506.
- [89] Kapush, O. A., Dzhagan, V. M., Mazur, N. v., Havryliuk, Y. O., Karnaukhov, A., Redko, R. A., Budzulyak, S. I., Boruk, S., Babichuk, I. S., Danylenko, M. I., & Yukhymchuk, V. O. (2023). Raman study of colloidal Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals obtained by “green” synthesis modified by seed nanocrystals or extra cations in the solution. *Heliyon*, 9(5).
- [90] Dimitrievska, M., Giraldo, S., Pistor, P., Saucedo, E., Pérez-Rodríguez, A., & Izquierdo-Roca, V. (2016). Raman scattering analysis of the surface chemistry of kesterites: Impact of post-deposition annealing and Cu/Zn reordering on solar cell performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 462–467.
- [91] Ananthoju, B., Mohapatra, J., Jangid, M. K., Bahadur, D., Medhekar, N. v., & Aslam, M. (2016). Cation/Anion Substitution in Cu₂ZnSnS₄ for Improved Photovoltaic Performance. *Scientific Reports*, 6.
- [92] Zhiming MWang Editors, X. (2014), Springer Series in Materials Science 190 High-EE ciency Solar Cells Physics, Materials, and Devices.

- [93] Mora-Herrera, D., Pal, M., Santos-Cruz, J. (2021) Theoretical modelling and device structure engineering of kesterite solar cells to boost the conversion efficiency over 20 %, *Solar Energy*, 220, 316-330.
- [94] Cheung, S. K., & Cheung, N. W. (1986). Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. *Applied Physics Letters*, 49(2), 85–87.
- [95] Ahmed, M. A. M., Meyer, W. E., & Nel, J. M. (2023). Investigation of the structural and temperature-dependent electrical properties of MZnO (M = Ce and Sm) Schottky diode devices fabricated using the sol–gel spin-coating technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(16).
- [96] Kazmerski, L.L., Berry, W.B., Allen, C.W., Role of defects in determining the electrical properties of CdS thin films. I. Grain boundaries and surfaces, (1972), *Journal of Applied Physics*, 42, 3515.
- [97] Willars-Rodríguez, F. J., Chávez-Urbiola, I. R., Ramírez-Bon, R., Vorobiev, P., & Vorobiev, Y. v. (2020). Effects of aluminum doping in CdS thin films prepared by CBD and the performance on Schottky diodes TCO/CdS:Al/C. *Journal of Alloys and Compounds*, 817 (1).
- [98] Gopi, Chandu V. V. M. (2016) Improving the performance of quantum dot sensitized solar cells through CdNiS quantum dots with reduced recombination and enhanced electron lifetime, *Dalton transactions*, 20.
- [99] Thanishaichelvan, M., Loheeswaran, S., Balashangar, K., Velauthapillai, D., & Ravirajan, P. (2019). Polymer/fullerene blend solar cells with cadmium sulfide thin films as an alternative hole-blocking layer. *Polymers*, 11(3).
- [100] Yılmaz, S., Tomakin, M., Ünverdi, A., Aydın, A., Polat, I., & Bacaksız, E. (2020). Structural, morphological, optical analyses of Ni-doped CdS thin films and their photovoltaic performance in hybrid solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(15), 12932–12942.

[101] Mora Herrera D., Pal, M, Effect of Ge content on dielectric parameters of superlattice type $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4/\text{CdS}$ heterostructures prepared by all-solution process, (2024), *Electronic Materials*, 59, 2416,2436.

[101] Naeem, F., Naeem, S., Zhao, Y., Wang, D., Zhang, J., Mei, Y. F., & Huang, G. (2019). TiO_2 Nanomembranes Fabricated by Atomic Layer Deposition for Supercapacitor Electrode with Enhanced Capacitance. *Nanoscale Research Letters*, 14.

[102] Hazem, R., Izerrouken, M., Cheraitia, A., & Djehlane, A. (2019). Raman study of ion beam irradiation damage on nanostructured TiO_2 thin film. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 444, 62–67.